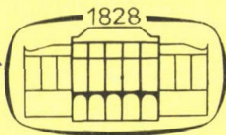


307.243

79
1994



17.

Kémiai Közlemények

79

kötet

1

Főszerkesztő

Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1994

KEKOAS 79 (1) 1–98 (1994)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

79. KÖTET 1. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TÚDÓS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

AZ MTA FIZIKAI-KÉMIAI ÉS SZERVETLEN KÉMIAI BIZOTTSÁGA
TUDOMÁNYOS ÜLÉSE

SZABÓ ZOLTÁN GÁBOR AKADÉMIKUS 85. SZÜLETÉSNAPI ALKALMÁBÓL

(1993. október 14.)

A SZENESEDÉS KÉMIAJÁNAK NÉHÁNY KÉRDÉSE

BECK MIHÁLY

az MTA rendes tagja

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Debrecen)

Nagy megtiszteltetés és öröm számomra, hogy előadást tarthatok ezen a Szabó Zoltán professzor tiszteletére, 85. születésnapja alkalmából rendezett előadóülésen. Szabó professzor úrtól sok mindent megkíséreltünk ellesni. Ezek egyike a váltani tudás művészete. Mostani előadásomból kiderül, hogy mennyire sikerült ezt Tőle megtanulni. Ugyanis éppen negyven évet töltöttem el a vizes és nem-vizes oldatokban végbemenő kémiai reakciók egyensúlyi és kinetikai vizsgálatával, valamint analitikai alkalmazásaikkal, amikor egy merőben más kérdéssel, nevezetesen a szenesedés mechanizmusával, továbbá a különböző szénféleségek és módosulatok képződésével és tulajdonságaikkal kezdtem el foglalkozni. Ehhez a váltáshoz a fullerének felfedezése, illetve előállítása adta az indítást.

A fullerének felfedezése után néhány évvel Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos és Huffman /1/ oly módon állították elő a fulleréneket, hogy grafitелеktródokat héliumatmoszférában joule-hővel elpárologtatnak, a keletkező kormot toluollal vagy benzollal extrahálták. Az oldószer elpárolgása után visszamaradó kristályok fő alkotórésze a C_{60} . Később kromatográfiás eljárásokkal az oldható fulleréneket szét lehetett választani. Nekem az jutott eszembe, hogy esetleg előnyösebb lenne a grafitелеktródok között toluolban vagy benzolban létesíteni az elektromos kisüléseket, hiszen a keletkező C_{60} és C_{70} nyomban beoldódna a szerves oldószerbe.

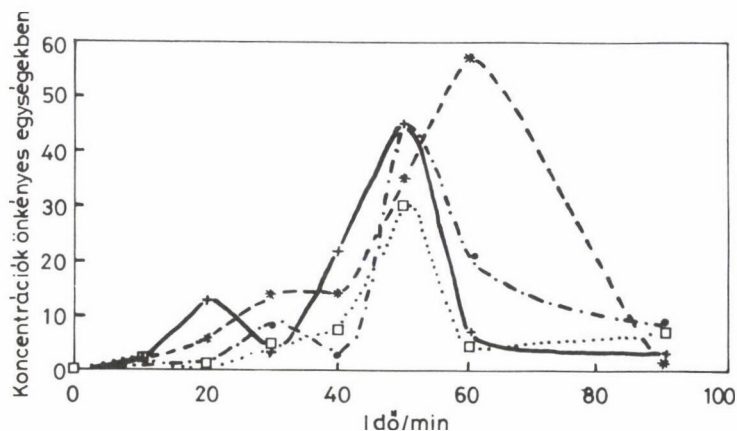
Aromás vegyületek bomlása elektromos kisülések hatására

Az első kísérletek során kisüléseket hoztunk létre grafitелеktródok között 24 V egyenárammal toluolban. A toluolra azért esett a választásunk, mert így lehetséges volt, hogy szilárd CO_2 adagolásával inert atmoszférában

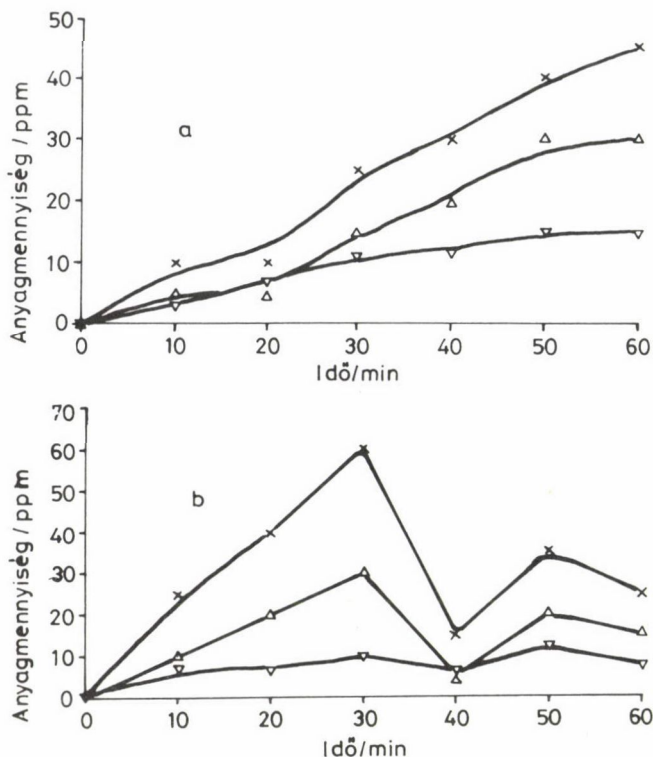
végezzük a kísérletet és egyben hűtsük is a reakcióelegyet. Bár a termékek közt tömegspektrometriás kísérletekkel 60 anyagot, többségükben policiklusos aromás szénhidrogéneket sikerült kimutatnunk, fulleréneknek nem bukkantunk a nyomára /2/. Egyértelmű volt viszont az elektródok anyagának meghatározó szerepe: ha az egyik grafit elektródot platinával helyettesítettük, felére csökkent a képződő anyagok mennyisége, ha pedig mindkettőt, akkor alig volt észlelhető reakció.

További kísérleteink során áttértünk a nagyfeszültségű (20 kV) váltóáram (100 Hz), továbbá argonatmoszféra és külső hűtés alkalmazására /3/. (Úgy véljük, célszerű az elektromos kisülések hatására végbemenő reakciókat röviden szcintillízisnek nevezni.) Az előbbi kísérletekhez képest két lényeges különbséget találtunk: ilyen körülmények között a grafit elektródok anyagának nem volt szerepe, ugyanis miközben nagymértékű szenesedést tapasztaltunk, az elektródokon alig lehetett korróziót megfigyelni; továbbá a termékek között kimutatható volt a C_{60} is. E kísérletek során közel 80 anyagot sikerült tömegspektrometriás kísérletekkel azonosítanunk.

A különböző ideig végzett szcintillízisek termékeinek elemzéséből az is kiderült /4/, hogy egyesek koncentrációja több szélsőérték szerint változik, azaz ebben az esetben oszcillációs reakciókkal van dolgunk (1. ábra). Ez a tapasztalat, bár igen érdekes, tulajdonképpen nem meglepő, hiszen számos visszacsatolásra nyílik lehetőség, továbbá a reakció nem zárt, hiszen a termékek egy része gáz alakban eltávozik, szilárd fázis képződik, állandó energiabetáplálás történik, és a reakcióterben hatalmas hőmérsékleti különbségekkel kell számolnunk.



1. ábra. Néhány vegyület koncentrációjának változása az idő függvényében a toluol szcintillízisekor
 $C_{12}H_8$, - · - $C_{12}H_{10}$, — $C_{14}H_{10}$, --- $C_{16}H_{10}$



2. ábra. Néhány anyag koncentrációjának változása az idő függvényében a benzol /a/ és a toluol /b/ szcintillízisekor
(x - benzo(pqr)-nafto(8,1,2-bcd)perilén, Δ - buckminsterfullerén, ∇ - koronén)

Az egzotikus kinetikai viselkedést megerősítették azok az analitikai vizsgálatok, melyeket a Chevron Research and Technology Co. (Richmond, CA, USA) laboratóriumában végeztek /5/ (2. ábra). Az ábrákból az is kiderül, hogy a benzol esetében nem jelentkeznek a szélsőértékek, amiből arra lehet következtetni, hogy ebben az esetben csak az egzotikus viselkedés mechanisztikus feltételei teljesülnek, de a parametrikusak nem /6/.

A kísérletekből az is kiderült (1. táblázat), hogy a közönségesen inertnek gondolt gázok jelentős hatással vannak a reakció lefolyására. Ez persze nem meglepő, hiszen a reakciók egy része igen magas hőmérsékleten megy végbe, amikor is a szén-dioxid — és, mint később látni fogjuk, a dinitrogén — kémiai reakcióival, illetve a nemesgázok ionizációjával kell számolni.

A 2. táblázat néhány aromás vegyület 10 perces szcintillízisekor keletkező néhány policiklusos aromás szénhidrogén, a teljes extrahálható anyag, valamint a szén mennyiségét mutatja be. Az adatokból egyrészt kitűnik, hogy

1. táblázat

A toluol 10 perces szcintillízisekor keletkező néhány anyag mennyisége különböző "inert" gázok jelenlétében

"Inert" gáz	Anyagok mennyisége ppm-ben					
	N	O	P	C	B	F
Argon	60	35	10	25	10	5
Nitrogén	180	200	50	75	50	16
Szén-dioxid	320	210	25	65	35	12

C = koronén; N = nafto/8,1,2-bcd/koronén; O = ovalén;
B = benzo/pqr/-nafto/8,1,2-bcd/perilén; P = dibenzo/cd,lm/perilén; F = C₆₀

2. táblázat

Néhány termék mennyisége különböző vegyületek 10 perces szcintillízisekor

Vegyület	Termék mennyisége ppm-ben						Oldódó termék/mg	Korom/mg
	N	O	P	C	B	F		
Benzol	40	15	5	10	5	3	130	700
Toluol	60	35	10	25	10	5	170	900
Xilol (o,p,m)	280	190	15	40	10	9	210	950
Ciklopentadién	170	150	35	60	30	11	80	250
Fenilacetilén	10	5	0	5	0	0	160	710
Norbornadién	10	5	0	5	0	0	95	350

milyen lényeges különbségek vannak a különböző anyagok viselkedése, a szene-sedés és a különböző policiklusos szénhidrogének, illetve a C₆₀ keletkezésé-nek mértéke között, másrészt pedig hogy az összes azonosított anyagok men-nyisége, beleértve a tömegspektrometriás elemzéssel kimutatottakat is, csak igen kis hányadát teszi ki a képződő összes szénhidrogéneknek. Az utóbbi megállapításból két dolog következik: sajnos kilátástalannak látszik az ere-deti elképzelés, miszerint a folyadékfázisban létesített elektromos kisülé-sekkel állítsuk elő a fulleréneket, illetve hogy felderítendő a szenesedés közbülső termékeiként képződő szénhidrogének túlnyomó hányadának a természe-te. Bár még csak a munka kezdetén vagyunk, gélpermeációs kromatográfiás kí-sérletek szerint az már egyértelmű, hogy 10³–10⁶ molekulatömegű szénhidro-gének keletkeznek /7/, továbbá legújabb vizsgálataink szerint a termékek egy része ESR-aktív, azaz stabilis szabad gyök. Ezzel kapcsolatban jelezzük azt a további munkánk számára meghatározó jelentőségű felismerést, hogy a toluol

3. táblázat

Az oldható szerves anyagok és a korom képződésének mértéke a hexán és a toluol bomlásakor radiofrekvenciás plazmában

Betáplálási sebesség (g/min)	Anyagmennyiség (g)	Oldható anyag/mg	Korom/g
Hexán			
0,064	9,47	34,0	0,57
0,240	5,17		
0,670	26,80	87,0	1,10
Toluol			
0,032	1,27	2,8	0,24
0,350	13,90	26,0	3,59
0,590	17,70	17,4	5,70

szcintillízisekor keletkező termékek híg (kb. 100 mg/100 ml toluol) toluolos oldata 80 °C-on néhány nap alatt teljes mennyiségében egy oldhatatlan, ESR-aktív vörös porrá polimerizálódik, melyben a C:H arány értéke kb. 2.

A hexán és a toluol bomlása radiofrekvenciás plazmában

27 MHz frekvenciájú argonplazmában a hexán és a toluol bomlását vizsgáltuk /8/. Ugyanúgy nagyszámú termék, köztük a C₆₀ és C₇₀ képződését tudtuk kimutatni, és érdekes módon az utóbbi mennyisége nagyobb. Nem lehetetlen, hogy a radiofrekvenciás plazmában a bomlás feltételeinek optimalizálásával a C₇₀ előállítására is jó lehetőség nyílik. Érdekes megfigyelésünk, hogy di-nitrogén hűtőgáz alkalmazásakor nagyszámú nitrogéntartalmú szerves molekula-fajta keletkezik. Persze figyelembe kell venni, hogy a hűtőgázos térrészben a plazma szomszédságában igen magas lehet a hőmérséklet. Sajnos eddigi kísérleteinkben nem tudtuk a tartózkodási időt lényegesen változtatni, de a 3. táblázat adataiból kiderül, hogy a betáplálási sebesség, azaz a koncentráció változtatása lényegesen befolyásolja mind a toluolban oldható szerves anyagok képződésének, mind pedig a szenesedésnek a mértékét.

A toluol bomlása csendes elektromos kisülések hatására

A kb. 20 kV feszültséggel létesített csendes elektromos kisülések hatására a toluolból argonáramban egyrészt egyszerű szénhidrogének, mint metán és etán, másrészt néhány gyűrűt tartalmazó aromás szénhidrogének keletkeznek /9/. Magasabb kondenzációs fokú szénhidrogének csak elenyésző mennyiségben

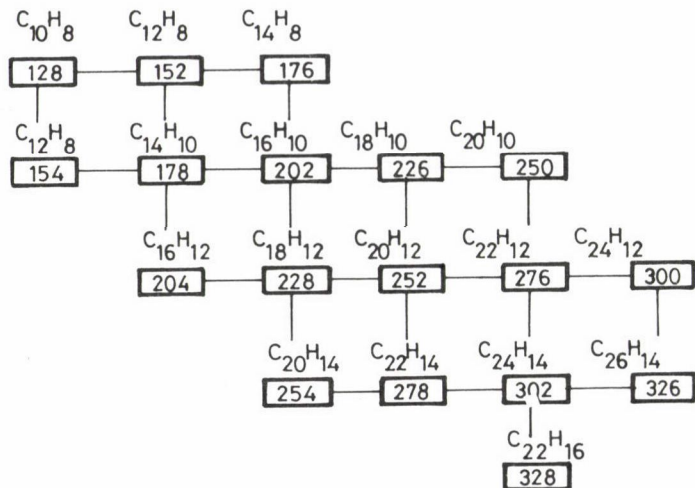
keletkeznek, és szenesedés alig figyelhető meg. Az eredmények értékelésénél azonban figyelembe kell venni, hogy a betáplált energia mennyisége sokkal kisebb volt, mint az előző két elrendezés esetén. Sajnos csak a kísérlet tartamának növelésével tudjuk az átalakulás mértékét növelni. Ilyen kísérleteink folyamatban vannak.

A hexán, a toluol és a naftalin bomlása csökekemencében

A kísérletek során 1000 és 1500 °C-on vizsgáltuk a keletkező termékek összetételét és a szenesedés mértékét /10/. Mindhárom szénhidrogén esetében jelentős mértékű reakciót találtunk, melynek során főleg policiklusos aromás szénhidrogének keletkeztek. A szenesedés mértéke jelentősen nagyobb volt magasabb hőmérsékleten. A termékek között találtunk ESR-aktív vegyületeket is, de egyelőre még nincs tapasztalatunk atekintetben, hogy a toluol szcintillízisének termékeihez hasonló átalakulások a csökekemencés pirolízis termékei esetében is bekövetkeznek-e.

A szenesedés mechanizmusa

Sajnos a különböző körülmények között végbemenő folyamatok mechanizmusáról egyelőre csak nagyon keveset mondhatunk. Az figyelemre méltó, hogy a toluol bomlásakor az oldható termékek tömegspektrumaiban, valamennyi vizsgált reakciókörülmény esetében olyan szabályos változások figyelhetők meg, melyek alapján a 3. ábrán szemléltetett "mechanizmus" írható fel /14/. A C:H arány azonban csak lassan nő, és még az utolsó vegyület esetében is 1:33:1. Lehetséges, hogy a 4. ábrán szereplő vegyületek nem is a szenesedési folyamat legjelentősebb irányát jelentik, hiszen az ilyen típusú reakciók aligha vezetnek el a nagy molekulású vegyületek képződéséhez. Jelenleg az okozza a legnagyobb nehézséget, hogy a képződő termékek — melyek a teljes szenesedés köztitermékei — kicsiny hányadának ismerjük csak egyelőre az összetételét. A gélpermeációs kromatográfiás kísérletek alapján azonban az nyilvánvaló, hogy a teljes szenesedést óriási szénhidrogén-molekulák képződése előzi meg. A szcintillízist követő polimerizációs folyamatokban már 2-re nő meg a C:H arány értéke, de nem valószínű, hogy a plazmában bekövetkező szénképződést ilyen anyagok keletkezése előzné meg.



3. ábra. A toluol szcintillízisekor képződő kis molekulatömegű termékek képződésének vázlata, a 24/26 szabály

A racionális és az "irracionális" szintézis fogalma

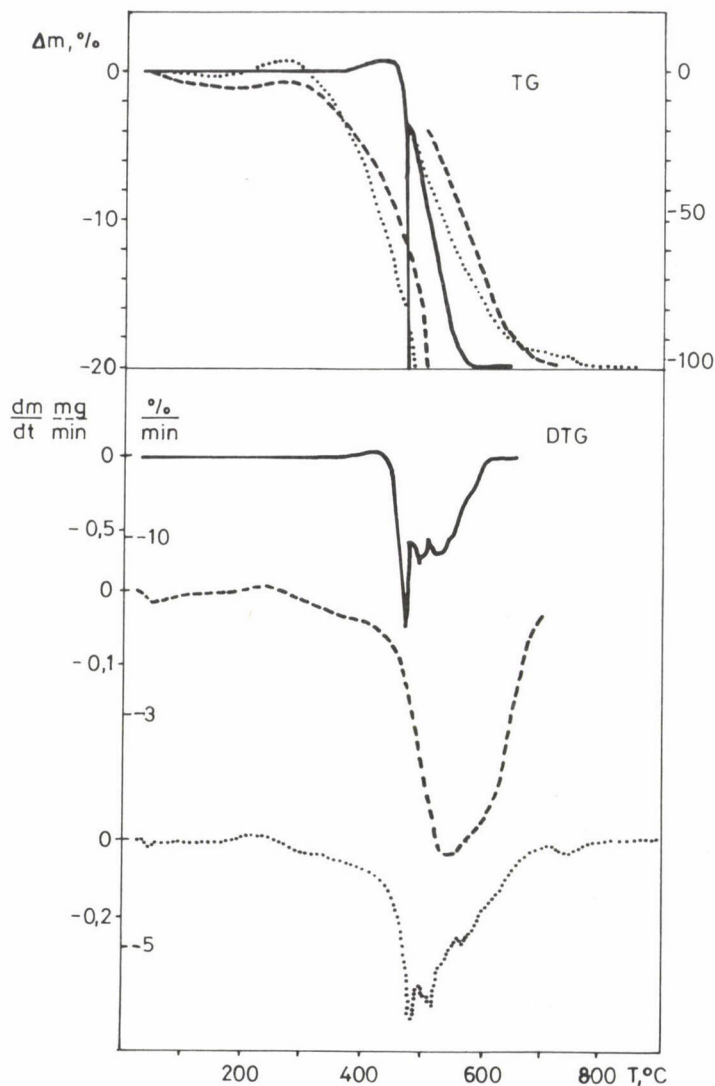
Egyik közleményünk /3/ ismertetésekor /12/ használták a plazmában keletkező bonyolult szerves anyagok képződésére az "irracionális" szintézis fogalmát. Érdekes pontosan meghatároznunk, hogy mi is a racionális szintézis /13/. Aligha lehet kétséges, hogy az igen bonyolult szerves molekulák racionális szintézise, azaz a célmolekulának lépésről lépésre végzett előállítása a különböző funkciós csoportok kialakítása és további reakcióik segítségével a legnagyobb tudományos teljesítmények közé tartozik. Azok a "jól ismert" reakciók, melyeket a racionális szintézisek során felhasználnak, valójában sok vonatkozásban nem ismertek, azaz számos olyan folyamat is lejátszódik alkalmazásukkor, melyeket nem ismerünk, melyeket nem tudunk reakciókinetikai állandókkal jellemezni. Ismereteink ezen hiánya mutatkozik meg egyes racionális szintézisek igen kicsiny kitermelésében. A plazmában vagy akár a csökemencében végbemenő reakciók esetében természetesen még sokkal bonyolultabb és kevésbé áttekinthető a helyzet, mint a racionális szintézisek során. Nem csupán valamennyi elemi folyamat sebességi állandójának ismeretére, hanem ezen állandóknak a hőmérséklettől való függésére több ezer fok hőmérséklet-tartományban, a hőmérsékleti gradiensre a teljes reakciótérben, továbbá az egyes komponenseknek a különböző hőfokú zónákban eltöltött idejére lenne szükségünk ahhoz, hogy pontos megállapításokat te-

hessünk a képződő anyagok összetételére, szerkezetére és mennyiségi eloszlására. Ez teljesen reménytelen. Az nyilvánvalónak látszik, hogy ezeknek a reakcióknak az a lényege, hogy a magasabb hőmérsékleten a molekulák szétteredeznek, gyökök és nagyon reakcióképes molekulák keletkeznek, melyek reakciói az alacsonyabb hőmérsékletű zónákban a legkülönbözőbb és köztük igen bonyolult és nagy molekulatömegű termékek képződésére vezetnek. A legfontosabb teendő a tartózkodási idő változtatása és ennek a termékek eloszlására gyakorolt hatásának megállapítása. A radiofrekvenciás plazmában végbemenő folyamatok tanulmányozása kecsegtet a legtöbb eredménnyel, hiszen itt van leginkább módunkban tudatosan változtatni a különböző hőmérsékletű zónákban eltöltött időt. Az elektromos kisülések hatására végbemenő reakciók esetében a feszültség és a frekvencia változtatására és ezáltal a plazma hőmérsékletének, valamint a plazma és környezete közötti hőmérsékleti gradiensnek a változtatására nyílik lehetőség. A folyadékban létesített elektromos kisülések legfontosabb jellemzője az összes többi reakciókörülményhez képest az, hogy rendkívül nagy a hőmérsékleti gradiens. Előzetes kísérleteink szerint jelentős a bomlási folyamat a Tesla-kisülések esetében, de egyelőre nem sikerült megfelelő teljesítményű berendezést építenünk.

A képződő szenek termogravimetriás viselkedése

Várható, hogy a különböző szenesedési reakciókörülmények között különböző szerkezetű, és ennek megfelelően különböző fizikai és kémiai tulajdonságú szenek képződnek. Terveinkben a képződő szenek felületének, adszorpciós és katalitikus (katalizátorhordozó) sajátosságainak, valamint kémiai reakcióinak vizsgálata szerepel. Egyelőre csak néhány szénmintánk termogravimetriás viselkedéséről számolhatok be.

A glükóz és a cellulóz kénsavas elszenesítésével nyert szén, valamint a grafit esetében a levegőáramban való hevítés folyamatos tömegvesztéssel jár, bár a grafit oxidációja csak lényegesen magasabb hőmérsékleten következik be. A C_{60} és a benzol, valamint a toluol és a többi vizsgált vegyület szcintillízisekor keletkező szén esetében azonban a gáz alakú oxidációs termékek képződését tömegnövekedés, azaz szilárd oxigéntartalmú anyag(ok) képződése előzi meg (4. ábra) /8/. A C_{60} esetében ezt a sajátos viselkedést korábban már többen megfigyelték. Talán megengedhető ebből a sajátos tulajdonságból arra következtetni, hogy a szcintillíziskor képződő szenekben a fullerénekre jellemző szerkezetek (is) előfordulnak. Ez indokolja a szénféleségek további beható vizsgálatát, beleértve a katalitikus és katalizá-



4. ábra. A C_{60} (—), a toluol (---), illetve a benzol (.....) szcintillízisekor képződő szén TG és DTG görbéi levegőáramban

torhordozó tulajdonságokét, valamint — a C_{60} vonatkozó reakciói figyelembevételével — Diels–Alder-reakciókban filodiénként való szerepük lehetőségének felderítését.

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik ebben a munkában részt vettek, és akiknek neve az irodalomjegyzékben szerepel. Jó sorsom úgy hozta, hogy négy év tizeddel ez-
előtt Szabó professzor mellett kezdhettem el a tudományos kutatással foglalkozni. Ez meg-
határozta egész további munkámat is. Fogadja most ezért köszönetemet.

Összefoglalás

A különböző szénhidrogének erélyes körülmények között — elektromos kisülések, csendes elektromos kisülések hatására, radiofrekvenciás plazmában, illetve csökemencében — dehidrogé-
neződnek. A folyamat végső termékei a különböző szerkezetű szén, melyek különbözősége egy-
részt a kiindulási anyagtól, másrészt a reakció körülményeitől függ, közbűlső termékei pedig
a legkülönbözőbb ismert policiklusos aromás, illetve ismeretlen összetételű és szerkezetű,
nagy molekulatömegű szénhidrogének, valamint fullerének. A folyamatok iránya szempontjából
a legfontosabb a maximális hőmérséklet, a hőmérsékleti gradiens és a tartózkodási idő. Ezek
rendszeres vizsgálatával lehetőség nyílik kívánt reakciótermékek előállításának optimalizá-
lására.

Irodalom

1. Krätschner, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R.: Nature 347, 354 (1990).
2. Beck, M. T., Dinya, Z., Kéki, S.: Tetrahedron 48, 4919 (1992).
3. Beck, M. T., Dinya, Z., Kéki, S., Papp, L.: Tetrahedron 49, 285 (1993).
4. Beck, M. T., Kéki, S., Dinya, Z.: Fullerene Science and Technology 1, 111 (1993).
5. Beck, M. T., Fetzner, J. C., Kéki, S.: Carbon 32, 795 (1994).
6. Beck, M. T.: Acta Chim. Hung. 129, 519 (1992).
7. Zsuga, M., Kéki, S., Beck, M.: közlésre előkészítve.
8. Szépvölgyi, J., Kéki, S., Beck, M.: közlésre előkészítve.
9. Dombi, A., Beck, M.: közlésre előkészítve.
10. Zsuga, M., Szabó, P., Dinya, Z., Kéki, S., Beck, M.: közlésre előkészítve.
11. Szabó, P., Kéki, S., Zsuga, M., Beck, M.: közlésre előkészítve.
12. Piccolini, R. J.: Chemtech 23, No. 4, 64 (1993).
13. Beck, M. T.: Chemtech 23, No. 9, 3 (1993).
14. Madarász, J., Kéki, S., Pokol, Gy., Beck, M. T.: Carbon 32, 1023 (1994).

FLUORENON SZÁRMAZÉKOK FOTOFIZIKAI FOLYAMATAI

MÁRTA FERENC

az MTA rendes tagja

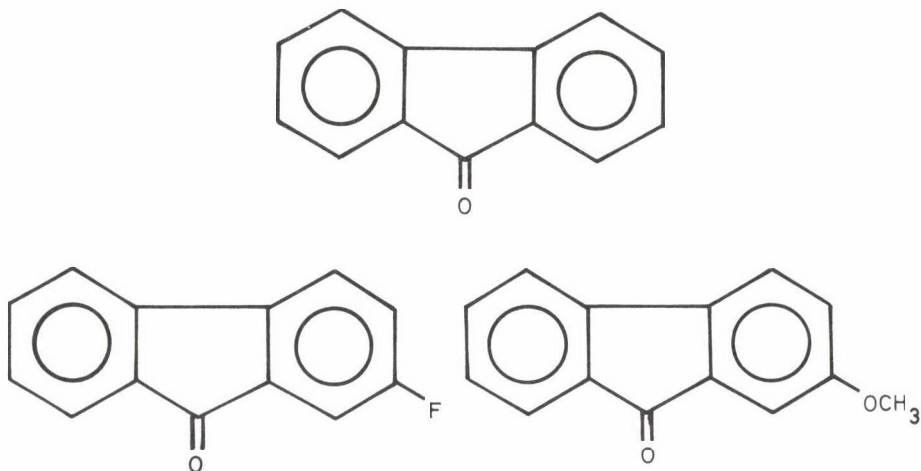
(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

Közismert, hogy a molekulák szerkezete és fizikai, kémiai tulajdonságai közötti kapcsolat — ezek között a szerkezet és reaktivitás kapcsolata, amelynek vizsgálata Szabó Zoltán professzor munkásságának is fontos részét képezte — régóta egyik központi témája a kémiai kutatásoknak. Az talán nem annyira közismert, hogy az utóbbi pár évtizedben eme összefüggés törvényszerűségeinek felderítéséhez — a kísérleti technika fejlődésének is köszönhetően — a fotokémiai folyamatok tanulmányozásából nyerhető információk is egyre jelentősebb mértékben járultak hozzá. Ez irányú kutatásaink egyik legutóbbi eredményét kívánom röviden bemutatni.

Az idő rövidsége miatt sajnos nincs lehetőség a kísérleti metodika ismertetésére, jóllehet teljesítőképessége és kollégáimnak a létrehozásakor megnyilvánult leleményessége és erőfeszítése indokolttá tenné.

A hőmérséklet és oldószer, valamint elektronszívó és -küldő szubsztituens hatását vizsgáltuk a fluorenon (F), 2-Fluoro-Fluorenon (FF) és 2-Metoxi-Fluorenon (MOF) singlet gerjesztett állapotaiban sugárzásmentesen és sugárzással lejátszódó fotofizikai folyamataira (1. ábra). A fluoreszcencia maximum (λ_F^{\max}), a fluoreszcencia élettartam (τ_F), a fluoreszcencia kvantumhatásfok (ϕ_F) és a tripletképződés kvantumhatásfok-értékeit foglalja össze az 1. táblázat növekvő polaritású oldószerekben. Mindhárom esetben jelentős Stokes-eltolódás tapasztalható, és a fluoreszcencia maximumnak egy nagy vörös eltolódása mutatkozik az oldószer-polaritás növekedésével. Ez a MOF esetében a legnagyobb, jelezve az alap- és gerjesztett állapot dipól momentumai közötti jelentős különbséget.

Az adatokból világosan látszik, hogy a MOF fotofizikai tulajdonságai és ezek függése az oldószer polaritásától alapvetően különbözik az F és az FF



1. ábra

1. táblázat

Fotofizikai paraméterek.

Fluoreszcencia maximum (λ_F^{\max}), fluoreszcencia élettartam (τ_F), fluoreszcencia kvantumhatásfok (ϕ_F) és tripletképződés kvantumhatásfok értéke 298 K-nél

Oldószer	τ_F , ns	λ_F^{\max} , nm	$10^3 \phi_F$	ϕ_T
Fluorenon				
metilciklohexán	0,14	480	0,52	1,00
toluol	3,00	490	9,70	0,88
tetrahidrofuran	2,70	495	6,40	0,87
aceton	11,30	513	21,00	0,77
acetonitril	18,70	520	32,00	0,46
2-fluoro-fluorenon				
metilciklohexán	1,5	508	3,0	0,96
toluol	10,8	521	22,0	0,72
etilacetát	15,5	325	36,0	0,65
aceton	11,7	532	15,0	0,52
acetonitril	10,7	545	15,0	0,16
2-metoxi-fluorenon				
metilciklohexán	9,0	522	24,0	0,22
dibutiléter	4,5	540	10,0	0,14
toluol	4,0	554	9,2	0,16
etilacetát	3,4	560	8,5	0,10
acetonitril	1,4	590	2,4	0,05

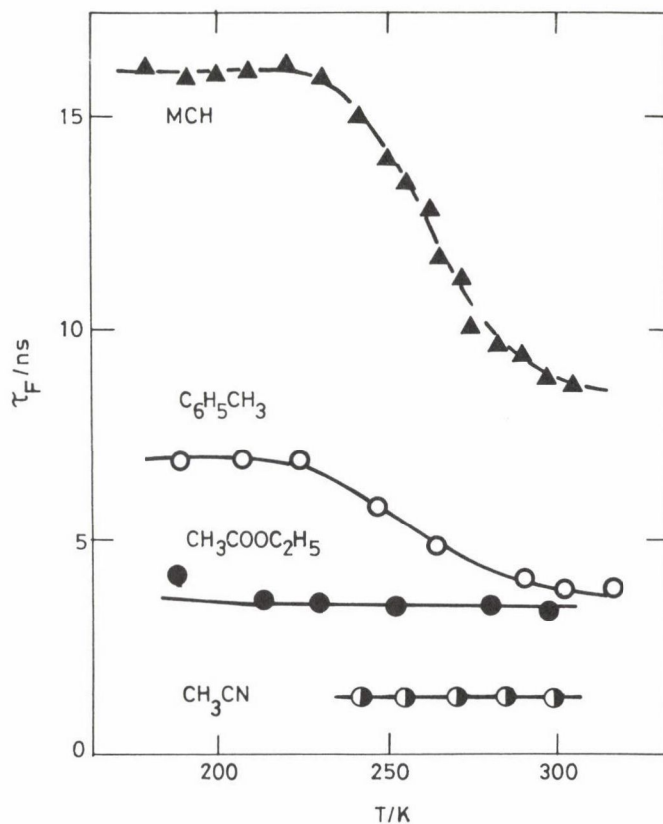
2. táblázat

A fotofizikai folyamatok szobahőmérsékleten
meghatározott sebességi koefficiensei

Oldószer	$10^{-7}k_F$	$10^{-7}k_{ST}$	$10^{-7}k_{BK}$
Fluorenon			
metilciklohexán	0,37	710,0	—
toluol	0,32	29,0	3,7
tetrahidrofuran	0,24	32,0	4,8
aceton	0,19	6,8	1,8
acetonitril	0,17	2,5	2,7
2-fluoro-fluorenon			
metilciklohexán	0,20	64,0	—
toluol	0,20	6,7	2,4
etilacetát	0,23	4,2	2,0
aceton	0,13	4,4	4,0
acetonitril	0,14	1,5	7,7
2-metoxi-fluorenon			
metilciklohexán	0,27	2,4	8,4
dibutiléter	0,23	3,5	21,0
toluol	0,22	3,1	19,0
etilacetát	0,25	3,2	26,0
acetonitril	0,17	3,6	68,0

esetében tapasztalttól. Az F és FF-nél a singlet élettartam (τ_F) és a fluoreszcencia kvantumhatásfok (ϕ_F) értéke metilciklohexánban jóval alacsonyabb, mint növekvő polaritású oldószerekben, míg MOF-nál apoláros oldószerben a legnagyobb (τ_F) és (ϕ_F) értéke. Továbbá a (τ_F) és (ϕ_F) értékei MOF-nál csökkennek az oldószer polaritásának növekedésével, míg F-nél növekednek. FF egy közbülső esetnek tekinthető, mivel itt közepes polaritású oldószerig növekednek, míg polárosabb oldószerben csökkennek a (τ_F) és (ϕ) értékei. A tripletképződés kvantumhatásfoka (ϕ_T) mindhárom vegyületnél csökken az oldószer polaritásának növekedésével. F és FF-nél apoláros és közepesen poláros oldószerekben — az (ϕ_T) értékeiből következően — a singlet—triplet-átmenet a legfontosabb folyamat a singlet állapotból kiinduló folyamatok között, míg poláros oldószerben nem ez a domináló folyamat. MOF-nál a singlet—triplet-átmenet már egyetlen oldószer esetében sem a meghatározó singlet reakció, hanem a belső konverzió.

A fotofizikai paraméterek (τ_F , ϕ_F , ϕ_T) és a fotofizikai primer folyamatok (fluoreszcencia, singlet—triplet-átmenet és belső konverzió) sebességi



2. ábra. A fluoreszcencia-élettartam (τ_F) hőmérsékletfüggése MOF-nál metilciklohexánban (▲), toluolban (○), etilacetátban (●) és acetonitrilben (◐)

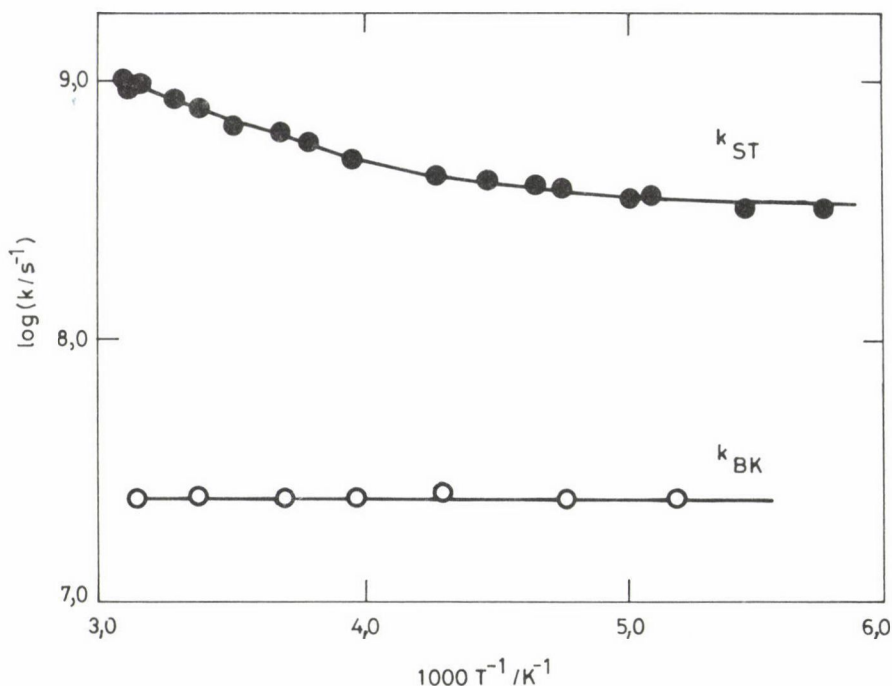
koefficiensei (k_F , k_{ST} és k_{BK}) közötti kapcsolatot az alábbi összefüggések fejezik ki:

$$\tau_F = 1/(k_F + k_{ST} + k_{BK})$$

$$\phi_F = k_F/(k_F + k_{ST} + k_{BK})$$

$$\phi_T = k_{ST}/(k_F + k_{ST} + k_{BK})$$

A fluoreszcencia, a singlet–triplet-átmenet és belső konverzió folyamataira meghatározott sebességi koefficiens értékeket a 2. táblázat mutatja. A fluoreszcencia sebességi koefficiensei $k_F = 2,5 \times 10^{-1}$ érték körül ingadoznak,



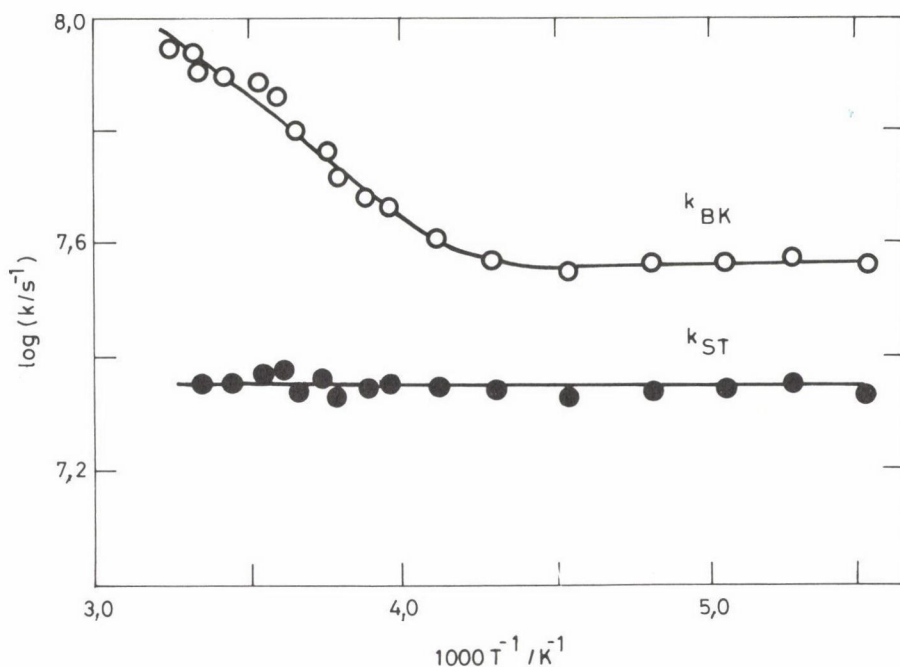
3. ábra. Sugárzásmentes folyamatok sebességi koefficienseinek Arrhenius-ábrázolása metilciklohexánban FF-nél

bár egy kismértékű csökkenés megfigyelhető az oldószer-polaritás növekedésével. A k_F közel állandó értékéből az is következik, hogy a fluorenonok fotofizikai tulajdonságaiban tapasztalt különbségek a sugárzásmentes folyamatoknak singlet--triplet-átmenet, belső konverzió tulajdoníthatók.

Az F-nél minden oldószerben, FF-nél apoláros és mérsékelten poláros oldószerben a domináló sugárzásmentes folyamat a singlet-triplet-átmenet, amelynek sebességi koefficiense csökken az oldószer polaritásának növekedésével. A belső konverzió sebessége gyakorlatilag állandó ($k_{ic} = 2-4 \times 10^7 s^{-1}$).

A MOF esetében a domináló singlet folyamat valamennyi oldószerben és FF-nél a poláros oldószerben az alapállapotra történő belső konverzió, amelynek sebességi koefficiensei növekednek az oldószer-polaritás növekedésével. Ugyanitt a singlet-triplet-átmenet sebességi koefficiensei $2-4 \times 10^7 s^{-1}$ érték körül ingadoznak.

A fluoreszcencia-spektrum, a fluoreszcencia-élettartam, a fluoreszcencia-kvantumhatásfok és a tripletképződés kvantumhatásfoka hőmérséklettől

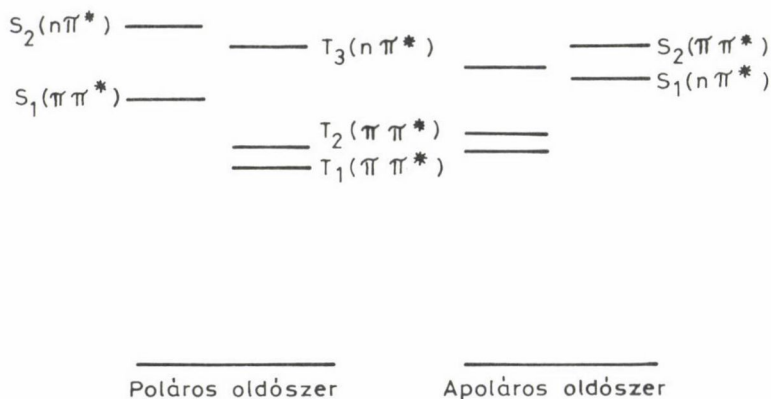


4. ábra. Sugárzásmentes folyamatok sebességi koefficienseinek Arrhenius-ábrázolása metilciklohexánban MOF-nál

való függését 180–320 K tartományban vizsgálva mindhárom vegyületnél az adódott, hogy ezek hőmérséklettől függetlenek poláros oldószerekben, hőmérsékletfüggés csak metilciklohexánban és toluolban volt tapasztalható. Illusztrálásként a 2. ábra szolgál a T_F esetében (a többi paraméter is hasonló képet mutat.)

A singlet–triplet-átmenet és a belső konverzió azonban nagyon érdekes hőmérsékletfüggést mutat metilciklohexánban, amint ezt a sebességi koefficiensek Arrhenius-ábrázolásában a FF esetében, (a F-nél ugyanez adódik) a 3. ábrán és a MOF esetében, a 4. ábrán látható. Mindkét esetben a domináló folyamat sebességi koefficiense (FF-nél a k_{ST} , MOF-nál a k_{BK}) független a hőmérséklettől kb. 210–230 K alatt, míg emelkedett növekszik a hőmérséklettel, azaz a singlet–triplet-átmenetnek az F-nél és FF-nél, a belső konverzióknak a MOF-nál van egy hőmérséklettől függő és hőmérséklettől független tartománya apoláros oldószerekben.

Az eddig említettek értelmezése a különböző karakterű ($n\pi$, $\pi\pi$) és egymáshoz közel lévő gerjesztett energiaállapotok (nívók) helyzetében bekövet-



5. ábra. A fluorenonon vázlatos energianívó-diagramja poláros és apoláros oldószerben

kező változások révén vált lehetővé. A fluorenon energianívó-diagramját bizonyos egyszerűsítéssel az 5. ábra mutatja. Az F-nél és FF-nél is hasonlóan, metilciklohexánban az első gerjesztett singlet energianívó $s_1(n\pi^*)$, efölött, de energetikailag közel egy $s_2(\pi\pi^*)$. Az $s_1(n\pi^*)$ nívó alatt két $\pi\pi^*$ triplet-szint, míg alig felette egy $n\pi^*$ tripletnívó.

A hőmérséklettől független singlet–triplet-átmenet az $s_1(n\pi^*)$ szintről a $T_1(\pi\pi^*)$ és $T_2(\pi\pi^*)$ szintekre történő exotermikus átmenetnek tulajdonítható. A k_{ST} viszonylag nagy értéke metilciklohexánban — lásd 2. táblázat — az erős $n\pi^* - \pi\pi^*$ spinpálya-csatolással magyarázható. A hőmérsékletfüggő singlet–triplet-átmenet a direkt $s_1(n\pi^*) \rightarrow T_3(n\pi^*)$ helyett az El-Shayed-szabály szerint energetikailag kedvezőbb indirekt $s_1(n\pi^*) \rightarrow s_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(n\pi^*)$ úton megy végbe. Ezt látszik igazolni — 3. táblázat —, hogy az F-nél és az FF-nél is a singlet–triplet-átmenetnek a hőmérséklettől függő tartományában meghatározott sebességi koefficiense és A faktora lényegesen nagyobb metilciklohexánban, mint a mérsékelt poláros toluolban. Minthogy mind a hőmérséklettől függő és független singlet–triplet-átmenet igen gyors, a fluoreszcenciának és a belső konverzióknak a szerepe kicsi, így a tripletképződés kvantumhatásfoka az egységhez közeli érték metilciklohexánban (1. táblázat).

Oldószer polaritásától való függés magyarázata F-nél és FF-nél

Mérsékelt poláros oldószerben a két singletnívó helyzete fordított, azaz $s_1(\pi\pi^*)$ és $s_2(n\pi^*)$. Így a hőmérséklettől független singlet–triplet-át-

3. táblázat

A domináló folyamatok kinetikai paraméterei

Folyamat	$10^{-7}k^0, s^{-1}$	$10^{-7}k', s^{-1}$	$10^{-1}A', s^{-1}$	$E', kcal\ mol^{-1}$
Singlet—triplet-átmenet			fluorenonnál	
metilciklohexánban	70,0	620,0	30,0	2,3
toluolban	2,7	29,0	6,5	3,2
Singlet—triplet-átmenet			2-fluoro-fluorenonnál	
metilciklohexánban	25,0	39,0	2,5	2,4
toluolban	2,1	4,6	0,2	2,2
Belső konverzió			2-metoxi-fluorenonnál	
metilciklohexánban	3,5	4,9	52,0	5,4
toluolban	11,0	10,0	3,9	3,5

A k^0 és k' a hőmérséklettől független és hőmérséklettől függő folyamatok sebességi koefficiensei 298 K-nál.

menet az $s_1(\pi\pi^X) \rightarrow T_1(\pi\pi^X)$ és $s_1(\pi\pi^X) \rightarrow T_2(\pi\pi^X)$ úton kevésbé hatékony a singlet--triplet-állapotok közti gyengébb spinpálya-csatolás miatt. Továbbá a hőmérsékletfüggő singlet--triplet-átmenet számára -- mivel az alsó singletnívó $\pi\pi^X$ -- a $s_1(\pi\pi^X) \rightarrow s_2(n\pi^X) \rightarrow T_3(n\pi^X)$ út nem kedvező, ezért a triplet képződése csak a direkt $s_1(\pi\pi^X) \rightarrow T_3(n\pi^X)$ átmenetben történik, ami viszont lassú a megnövekedett s_1-T_3 energiatávolság miatt.

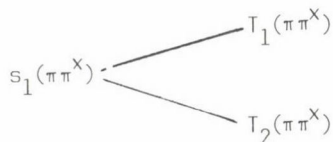
Tapasztalat szerint az oldószer polaritásának növelése csökkenti a $\pi\pi^X$ és növeli az $n\pi^X$ energia szintjét, ezért nagyon poláros oldószerben (pl. acetonitril) a $s_1(\pi\pi^X) \rightarrow T_3(n\pi^X)$ energiatávolság olyan nagy, hogy a termikus aktiválás ezt nem tudja áthidalni, így csak a lassú, hőmérséklettől független



singlet—triplet-átmenet mehet végbe. Vagyis, amint ez az 1. táblázatból látható, az oldószer polaritásának növekedésével csökken a tripletképződés kvantumhatásfoka az F-nél és az FF-nél.

Mi a magyarázat a fotofizikai folyamatok MOF-nál tapasztalt -- az oldószer polaritásától való -- függésére? A karbonilvegyületeknél igen részlete-

sen tanulmányozták a szubsztituensek hatását, és általános tapasztalatként állapították meg, hogy az elektronküldő hatást kifejtő szubsztituensek csökkentik a $\pi\pi^*$ és növelik a $n\pi^*$ energiaszinteket (az oldószer polaritásához hasonlóan). Ezért a metoxi-szubsztitúció a fluorennon esetében azt eredményezi, hogy már az apoláros metilciklohexánban is a $\pi\pi^*$ a legsósó singlet gerjesztett állapot, és ezért már itt is (és még inkább polárosabb oldószerben) a $T_3(n\pi^*)$ tripletállapot oly mértékben felette van a $s_1(\pi\pi^*)$ szintnek, hogy csak a lassú, hőmérséklettől független singlet--triplet-átmenet



mehet végbe. Ezért -- amint ez az 1. táblázatból látható -- a tripletképződés kvantumhatásfoka MOF-nál metilciklohexánban is jóval alacsonyabb, mint az F és az FF esetében.

A MOF esetében -- amint ez az 1. táblázatból látható -- mind a fluoreszcencia-élettartam, mind a fluoreszcencia-kvantumhatásfok és a tripletképződés kvantumhatásfoka csökken az oldószer-polaritás növekedésével. A kísérleti adatok tanúsága szerint ez a nagyon érdekes oldószerhatás az alapállapotra történő belső konverzió domináló szerepének tulajdonítható, amely az oldószer polaritásának növekedésével növekszik. A belső konverzió ilyen kitüntetett szerepének magyarázatára -- valamennyi kísérleti eredmény figyelembevétele alapján -- az látszott elfogadható feltevésnek, hogy a gerjesztett állapot, amely a MOF fotofizikai tulajdonságait meghatározza, nagyon poláris karakterű. A MOF-nál egyébként is várható elektron-delokalizáció, amelynek révén a karbonil oxigénen parciális negatív töltés, a metoxi-csoporton pedig parciális pozitív töltés alakul ki.

Az irodalmi és saját kísérleti eredmények elemzése alapján jutottunk végül is arra a következtetésre, hogy a MOF-nál tapasztalt igen hatékony belső konverzió egy poláros gerjesztett állapot és alapállapot között intramolekuláris elektrontranszfer révén megy végbe, és ennek a sebessége jelentősen nő az oldószer polaritásával. Ennek az elektrontranszfer-mechanizmusnak az ellenőrzésére 2-amin-fluorennonnal (egy erősebb elektronküldő szubsztituenszt tartalmazó fluorennon-származékkal, mint a MOF) végeztünk kísérletet, és a várakozásnak megfelelően rövidebb élettartamot és nagyobb mértékű belső konverziót találtunk, mint a MOF esetében.

A CH_2 , CH_3 ÉS C_2H_5 FELÜLETI KOMPLEXEK TERMIKUS STABILITÁSA
ÉS REAKCIÓI $\text{Pd}(100)$ FELÜLETEN

SOLYMOSI FRIGYES

az MTA rendes tagja

KOVÁCS IMRE és RÉVÉSZ KÁROLY

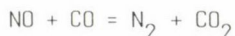
(JATE Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszék; MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport, Szeged)

Katalitikus reakciók köztitermékeinek kémiája

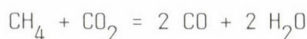
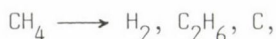
Intézetünkben az elmúlt évtizedben behatóbban három katalitikus rendszerrel foglalkoztunk. A szén-dioxid hidrogénezésével /1/



a nitrogén-monoxid redukciójával /2/



és a metán reakcióival /3, 4/



Mindhárom reakciónak a hordozott platinafémek, különösen a ródium kitűnő katalizátora. A kinetikai méréseken kívül különösen nagy figyelmet fordítottunk a reakció során a katalizátorok felületén létrejövő komplexek azonosítására és a reakciókban játszott szerepük tisztázására. Erre kiválóan alkalmas a nagy érzékenyséű infravörös spektroszkópia, amelynek segítségével a katalizátor felületén végbemenő változások a reakció alatt is követhetők, és szerencsés esetben az adszorbeált komplexek, a reakciók köztitermékei is azonosíthatók. A szén-dioxid hidrogénezésében adszorbeált szén-monoxidot, formiátot, metoxit és felületi szenet, illetve CH_x -adszorbeátumokat mutat-

tunk ki. A NO katalitikus redukciójában izocianát (NCO), cianid és nitrogén felületi specieseket azonosítottunk. A metán magas hőmérsékletű reakcióiban különböző szénhidrogén-fragmentek képződésével számolhatunk, ezek kimutatása azonban mind ez ideig nem járt sikerrel, feltételezhetően a vegyületek nagy bomlékonysága miatt.

Az első két reakció vizsgálata során kiderült, hogy az azonosított felületi komplexek sajátosságait a hordozók természete alapvetően befolyásolja. Néhány esetben arra lehetett következtetni, hogy a felületi komplexek képződésük után a fémről a hordozóra vándorolnak, és ott stabilizálódnak. Mindezek a megfigyelések szükségessé tették a felületi komplexek kémiájának tanulmányozását hordozómentes katalizátorokon. A kísérleteket fém-egykristálylapokon végeztük UHV-körülmények (10^{-9} – 10^{-10} mbar nyomáson) között: a felületi reakciókat elektronspektroszkópiai (UPS, XPS, ELS, AES, HREELS) és hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) módszerekkel követtük.

Tekintettel arra, hogy kis nyomásokon a reakciók köztitermékeit, megfelelő koncentrációban, katalitikus reakciókkal létrehozni nem vagy alig lehetséges, a felületi komplexeket más módon állítottuk elő. Az izocianát esetében pl. HNCO-t adszorbeáltattunk a fém-egykristályokra, a formiátot és a metoxit pedig hangyasav, illetve metanol disszociációjával hoztuk létre. Ezekről a vizsgálatokról az elmúlt 10 évben számos közleményben számoltunk be. Ezt az utat követhetjük a CH_x -fragmentek előállításában is, amelyek vizsgálata képezi a jelen dolgozatunk tárgyát.

CH_x -fragmentek előállításának lehetőségei

A CH_x -fragmentek kontrollált előállításának legegyszerűbb módja a megfelelő halogénezett szénhidrogének adszorpciója és disszociációja. Az e területen végzett vizsgálatokból kiderült, hogy a klórozott szénhidrogének a Pd- és Rh-felületeken molekulárisan adszorbeálódnak. Kismértékű disszociációjuk csak magas hőmérsékleten, 400–500 K felett érhető el /5/. Lényegesen kedvezőbb a helyzet a jódozott vegyületekkel, amelyek a fémeken kisebb-nagyobb mértékben már 100 K-en is disszociálnak /6–8/. Teljes disszociációjuk azonban a Rh-on és a Pd-on csak 200 K fölött megy végbe, amikor már a CH_x fragmentek bomlása is megindul /8/. Ez a CH_x -fragmentek reakcióinak vizsgálatát jelentősen megnehezíti. Megoldást az adszorbeált jódegyületek alacsony hőmérsékletű (~ 90 K) fotolízise hozott; az alkil halogenidekben a C-halogén kötés disszociációja megvilágítás hatására jelentősen meggyorsul. A disszociációs folyamatok követésére és a teljes disszociáció megállapítá-

sára ad lehetőséget, hogy a $I/3d_{5/2}$ kötéseenergiája az XPS spektrumon 1,5–2,0 eV-tal is különbözik, attól függően, hogy a I a szénhidrogénekkal kötött formában vagy szabadon, atomos alakban van jelen a fém felületén.

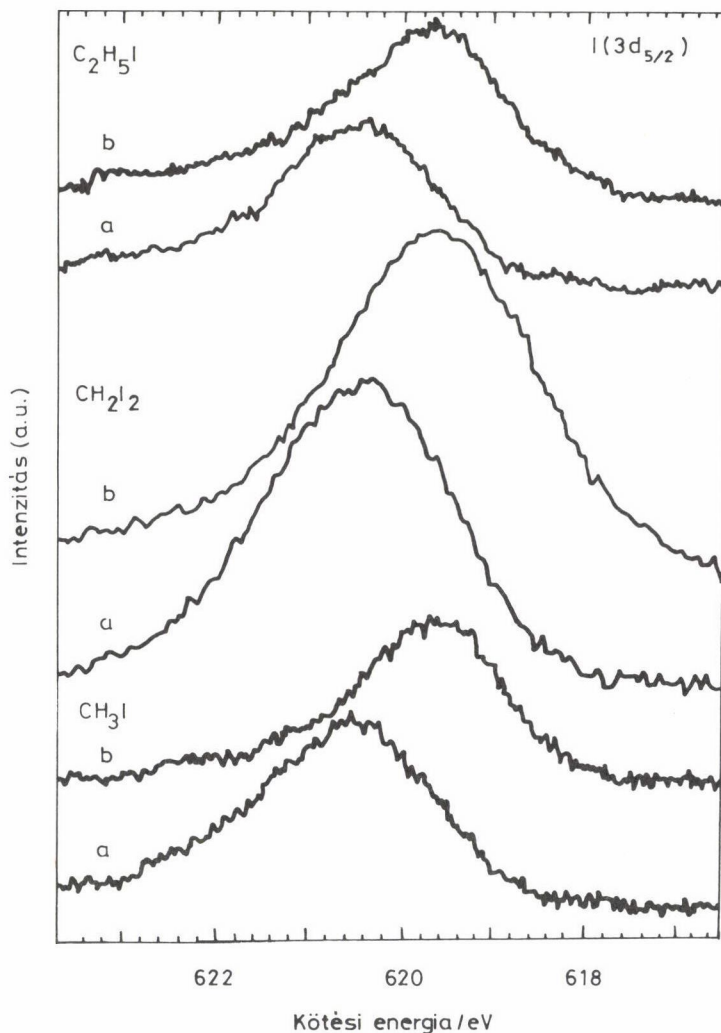
A következőkben összefoglaljuk a CH_3I , CH_2I_2 és C_2H_5I és a Pd(100) közötti kölcsönhatásra, valamint a fotoindukált folyamatban létrehozott CH_x -fragmentek felületi kémiájára vonatkozó vizsgálataink főbb eredményeit.

CH_3I adszorpciója és az adszorbeált CH_3 termikus stabilitása

Az adszorbeált metil-jodid — monomolekuláris adszorpció esetében — a Pd(100) felület kilépési munkáját 1,54 eV-tel csökkenti. A metil-jodid kis-mértékben már 90 K-en disszociál a felületen, monoréteg esetében azonban főként molekulárisan adszorbeálódik. A molekulárisan adszorbeálódott CH_3I XPS spektrumán a $I(3d_{5/2})$ kötéseenergiája 620,6 eV-nál, a $C(1s)$ kötéseenergiája pedig 284,9 eV-nál jelentkezett. Megvilágítás esetén (75 W Hg lámpa teljes spektrumát felhasználva) a jodid-kötéseenergia fokozatosan kisebb energiák felé tolódott, maximum 619,75 eV-ig. Ez az érték nem változott akkor sem, ha a mintát 6–700 K-re, a jód deszorpciójának a hőmérsékletéig felmelegítettük. Ez további bizonyítékul szolgál arra, hogy a vegyület fotoindukált disszociációja 90 K-en teljes volt. Ebben az esetben a $C(1s)$ kötéseenergiája 284,8 eV-nál található. Ez alig különbözik a molekulárisan adszorbeálódott CH_3I $C(1s)$ értékétől, ami egyúttal azt is jelzi, hogy a C kötéseenergiája kevésbé érzékeny a kémiai környezetre (2. ábra).

A molekulárisan adszorbeált CH_3I -t jellemző fotoelektron sávjaait a HeII UPS spektrumokon 4,5, 7,0 és 8,9–9,2 eV-nál találjuk (3. ábra), amelyeket a $2e$, $3a_1$ és $1e$ molekulapályákhoz rendeljük. A 3. ábrán a bevilágítással létrehozott CH_3 HeII fotoelektron spektrumát is bemutatjuk. Az irodalmi adatokkal egyezésben a CH_3 speciesz 8,5 eV-nál megjelenő csúccsal jellemezhető. A hőmérséklet emelésével a csúcs intenzitása 140–150 K fölött fokozatosan csökken, és érzékeny differenciaspektrumok segítségével kb. 250 K-ig mutatható ki. Az adszorbeált CH_3 felfűtésekor CH_3 bomlástermékeire utaló új csúcsokat az UPS-spektrumokon nem találtunk.

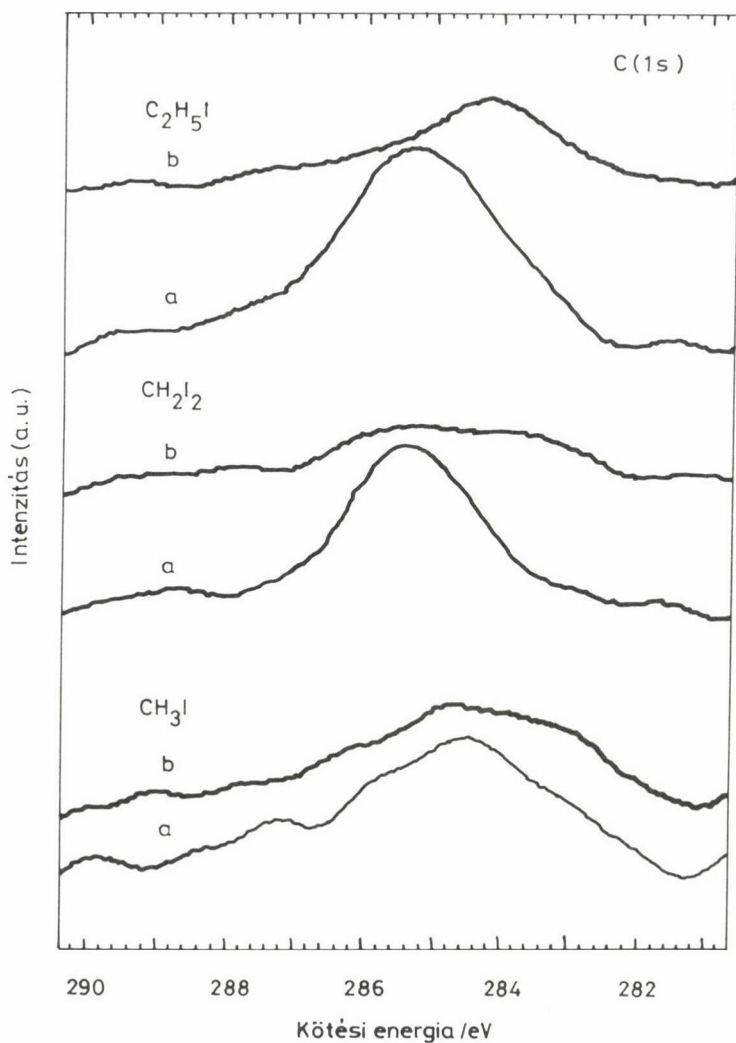
A bevilágítás után felvett TPD-mérések szerint a CH_3 bomlásának fő terméke a CH_4 : deszorpciójának csúchőmérséklete (T_p) 170 K volt. A metán képződése a CH_3 önhidrogénezésével járó bomlására utal. A metánon kívül kis mennyiségben etilént és etánt is azonosítottunk. A C_2 -vegyületek a képződött metánnak mindössze 3,5%-át teszik ki.



1. ábra. Az adszorbeált CH_3I , CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ XPS-spektruma 90 K-en a $\text{I}(3d_{5/2})$ kötésenergia-tartományban. Az a jelzésű spektrumokat a megvilágítás előtt, a b jelzésű spektrumokat pedig megvilágítás után vettük fel

A CH_2I_2 adszorpciója és az adszorbeált CH_2 termikus stabilitása

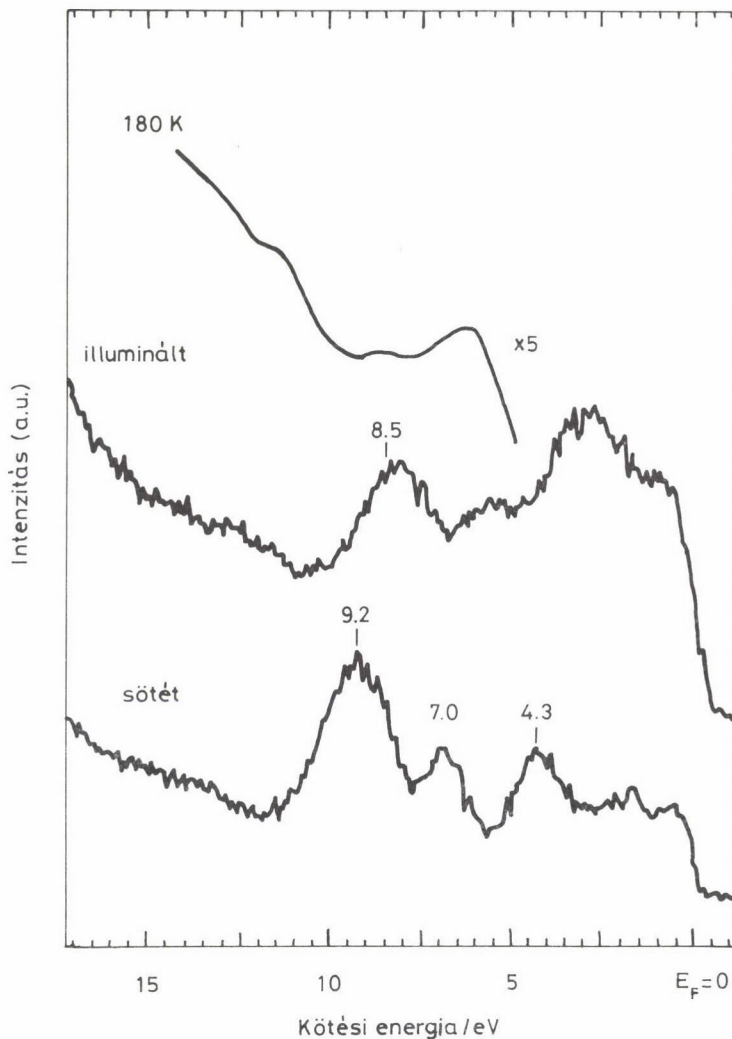
Az adszorbeált CH_2I_2 0,85 eV kilépési munka csökkenést okozott a Pd(100) felületén. A vegyület monorétegnél és afölött molekulárisan adszorbeálódik. Kis borítottságnál a disszociáció már 90 K-en is megfigyelhető. A $\text{I}(3d_{5/2})$



2. ábra. Az adszorbeált CH_3I , CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ XPS-spektruma 90 K-en a $\text{C}(1s)$ kötésienergia-tartományban. Az a jelzésű spektrumokat a megvilágítás előtt, a b jelzésű spektrumokat pedig megvilágítás után vettük fel

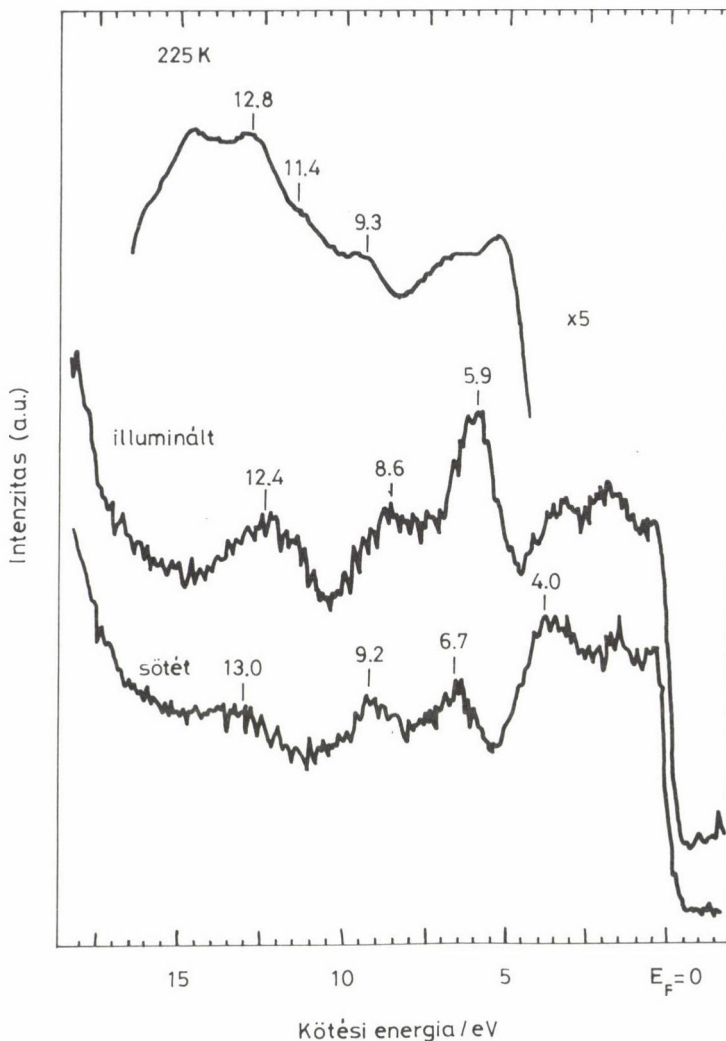
és a $\text{C}(1s)$ kötésienergiák monomolekuláris réteg esetében 620,4 és 285,5 eV-nál jelentkeztek (1. és 2. ábra). Teljes disszociációkor a I kötésienergiája 619,7 eV-nál, a $\text{C}(1s)$ kötésienergiája pedig 283,6 eV-nál azonosítható.

A molekulárisan adszorbeált CH_2I_2 -re jellemző sávokat a HeII UPS-spektrumokon 4,0, 6,7, 9,2 és 13,0 eV-nál találunk (4. ábra). Ezek a következő



3. ábra. Az adszorbeált CH_3I HeII UPS-spektruma megvilágítás előtt (illuminált) és megvilágítás után (dark) 90 K-en és 180 K-re történő felmelegítés után

molekulapályákhoz rendelhetők: $(2b_1, 3b_2, 1a_2, 4a_1)$, $(2b_2, 3a_1)$, $1b_1$ és $2a_1$. Amikor a CH_2I_2 kis borítottságnál teljes egészében disszociált, akkor 5,5 eV-nál kaptunk csúcst, amely feltételezésünk szerint az adszorbeált CH_2 -re jellemző sáv. Ez az érték jó egyezésben van Steinbach és munkatársainak /6/ a CH_2 -nek más felületen meghatározott értékével. Komplexebb UPS-spektrumot kaptunk az adszorbeált CH_2I_2 (monolayer) megvilágításakor. A várakozás-



4. ábra. Az adszorbeált CH_2I_2 HeII UPS-spektruma megvilágítás előtt és megvilágítás után 80 K-en és 225 K-re történő felmelegítés után

nak megfelelően a teljes disszociáció után az 5,9 eV-os fotoemissziós csúcs intenzívebb lett. Ezenkívül fotoemissziós csúcsokat kaptunk 8,6 és 12,4 eV-nál is. Az ekkor kapott UPS-spektrum közel megegyezett az etilén adszorpció-jakor felvett spektrummal, amiből arra következtettünk, hogy a nagy CH_2 -koncentráció következtében a CH_2 -speciesszek rekombinációja már 90 K-en megtörtént. Az adszorbeált réteg melegítésekor a di- σ -kötött etilén jellegzetességeit észleltük, amely vinil- és etilidien átmeneti képződésére utal /8/.

Ezzel egyezésben a megvilágítás után felvett TPD-görbéken a metánon kívül etilént is találtunk, amely szintén a CH_2 -speciesszek dimerizációját jelzi. A metán deszorpció csúcshőmérséklete $T_p = 220$ K volt, míg az etiléné 230 és 330 K. A $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ arány 3,0–3,5 között változott.

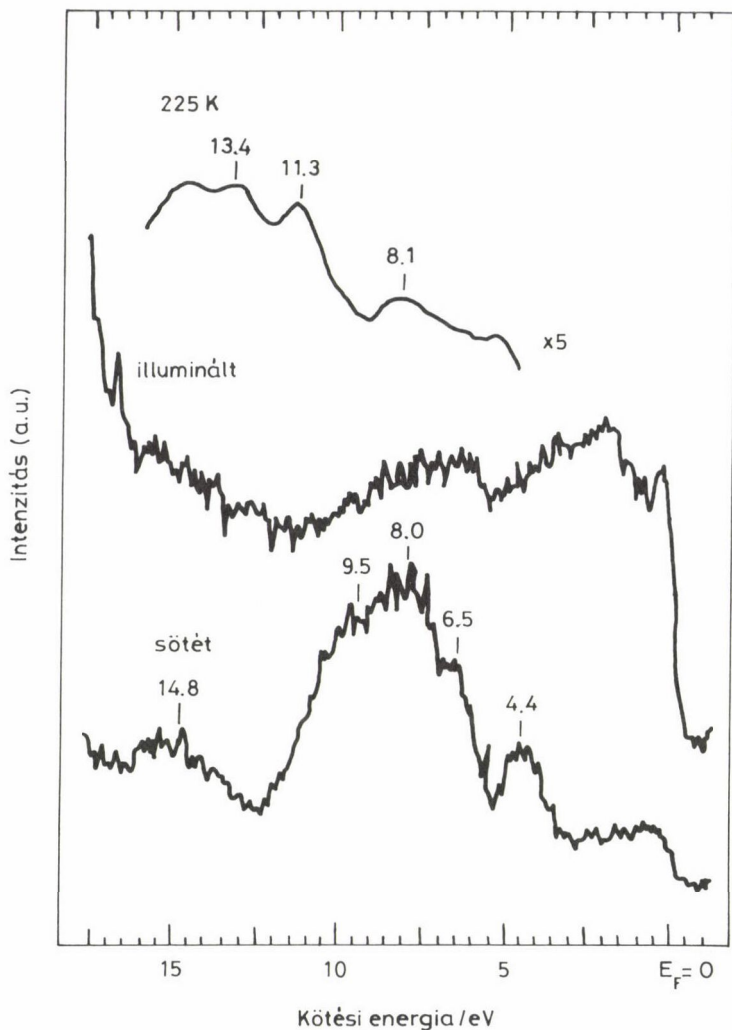
A CH_2 -speciesszeknek már 90 K-en végbemenő dimerizációja összhangban van az elméleti számításokkal, melyek szerint ez a folyamat fémek felületén csupán 6–9 kcal/mol aktiválási energiát igényel /9/.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpciója és az adszorbeált C_2H_5 termikus stabilitása

A $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpciója 90 K-en a Pd(100) felület kilépési munkáját 2,00 eV-tal csökkentette. Eltérően az előző két vegyülettől, a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, a borított-ságtól függetlenül, 90 K-en molekulárisan adszorbeálódik. Az erre jellemző $\text{I}(3d_{5/2})$ és a $\text{C}(1s)$ kötéseenergiák értékei 620,4 és 285,2 eV-nál jelentkeztek (1. és 2. ábra). A $\text{C}(1s)$ csúcs jól láthatóan két egymáshoz közel álló csúcsból, 285,7 és 285,0 eV, tevődik össze. A nagyobb értéknek megfelelő szén kapcsolódik a jódhoz. A molekulárisan adszorbeálódott $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ megvilágítása után, a teljes disszociációkor, a $\text{I}(3d_{5/2})$ kötéseenergiája 619,6 eV-ra, a $\text{C}(1s)$ kötéseenergiája pedig 284,1 eV-ra tolódik el. Feltételezve, hogy a fotodisszociációs folyamatban képződött C_2H_5 90 K-en stabilis, ez az érték a C_2H_5 -ben lévő $\text{C}(1s)$ kötéseenergia értékének felel meg.

A molekulárisan adszorbeálódott $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ UPS-sávjai 4,6, 6,5, 8,0, 9,5 és 14,8 eV-nál léptek fel (5. ábra). Ezeket a $(10a', 3a'')$, $9a'$, $(8a', 2a'')$, $(7a', 1a'')$, $(6a', 5a')$ molekulapályákhoz rendeljük. A teljes disszociáció után a fotoemissziós csúcsokat 5,5–9,0 és 12,5 eV-nál mutattuk ki, amelyek az előzőek alapján az adszorbeált C_2H_5 specieszhez tartoznak. Az adszorbeált réteg felfűtése során változást először 169 K-en észleltünk: a fotoemissziós csúcsok 6,2, 8,8 és 12,8 eV-nál jelentek meg, amelyek jól megközelítik az ugyanerre a felületre adszorbeált etilén fotoemissziós csúcsait. Magasabb hőmérsékleteken észlelt változások megfeleltek az adszorbeált etilén hőkezelésekor észleltekkkel.

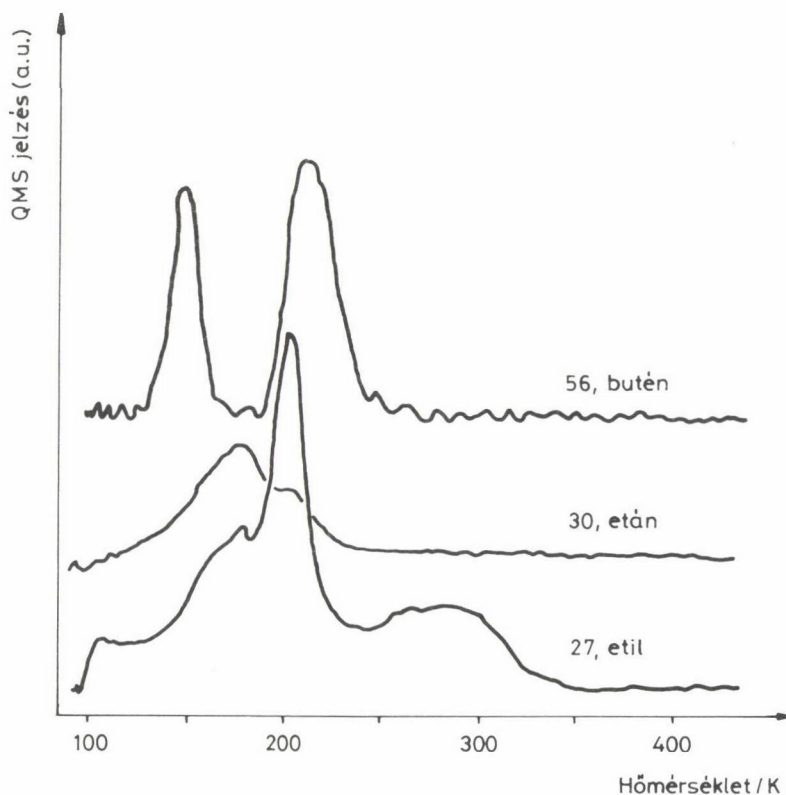
A megvilágítás után végrehajtott TPD-mérések etilén ($T_p = 190$ és 280 K) és etán képződését ($T_p = 180$ K) jelezték. Az előzőekkel ellentétben sem metánt, sem pedig a C_2H_5 dimerizációjára utaló C_4 termékeket nem tudtunk azonosítani. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a C_2H_5 a Pd felületén már 120 K felett dehidrogéneződik, és a folyamat 200 K körül már teljes. Ezzel egy időben a C_2H_5 hidrogénezése etánná is végbemegy, a dehidrogénezési folyamatban képződött és az UHV-kamrában jelen lévő hidrogén hatására.



5. ábra. Az adszorbeált C_2H_5I HeII UPS-spektruma megvilágítás előtt és megvilágítás után 90 K-en és 225 K-re történő felmelegítés után

C_2H_5 reakciói cinkatomok jelenlétében

Legújabb kísérleteinkben a C_2H_5 felületi komplexet $Zn(C_2H_5)_2$ vegyület disszociációjával is előállítottuk. Ebben az esetben a C_2H_5 reakciója jelentősen különbözött a fent leírtaktól, mivel a deszorbeálódott etilén és etán mellett butánt és butént is találtunk. Ez az eredmény arra utal, hogy a Zn, a



6. ábra. A $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ disszociációja után képződött termékek termikus deszorpciója

vegyület másik disszociációs terméke, alapvetően módosítja a Pd felületén lejátszódó reakciót, és elősegíti a C_2H_5 és a C_2H_4 dimerizációját. Ezt a megfigyelést a metán és az etán katalitikus átalakulásának vizsgálatában kívánjuk hasznosítani, remélve, hogy a C_1 és C_2 vegyületek dimerizációja a cinkkel adalékolt hordozott katalizátorokon is könnyebben végbemegy.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a CH_3I , CH_2I_2 és a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpcióját és fotoindukált disszociációját Pd(100) felületen. A képződött CH_x fragmentek stabilitására és reakcióira vonatkozóan a következő megállapításokat tettük. A CH_3 speciesz a Pd(100) felületen 150 K-ig stabilis, 150–250 K között önhidrogénezési folyamatban metánná alakul. C_2 vegyületté történő dimerizációja csak kismértékben, néhány %-ig játszódik le. Lényegesen könnyebben megy végbe a CH_2 dimerizációja etilénné, amely nagyobb felületi koncentráció esetén már 100 K körül megtörténik. Ebben az

esetben a C_2H_4/CH_4 arány eléri a 3,0–3,5 értéket. A C_2H_5 160 K-ig stabilis, e fölött a hőmérséklet fölött etilénné dehidrogéneződik, illetve etánná hidrogéneződik. A vegyület dimerizációját csak abban az esetben figyeltük meg, amikor Pd felületre cinkatomokat vittünk.

Irodalom

1. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági, J. Catal. 68 (1981) 371; F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77 (1981), 1003; F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Lancz, J. Catal. 95 (1985) 567.
2. F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Raskó, Z. Phys. Chem. N.F. 120 (1980) 79; F. Solymosi, T. Bánsági, J. Phys. Chem. 83 (1979) 552.
3. F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, Cat. Lett. 16 (1992) 339; A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, J. Catal. 141 (1993) 287.
4. F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, Catal. Letts. 11 (1991) 149; A. Erdőhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, Appl. Catal. 108 (1994) 205.
5. F. Solymosi, J. Kiss, K. Révész, J. Chem. Phys. 94 (1991) 8510; A. Berkó, F. Solymosi, J. Phys. Chem. 93 (1989) 12; F. Solymosi, A. Berkó, K. Révész, Surf. Sci. 240 (1990) 50;
6. F. Steinbach, J. Kiss, R. Krall, Surf. Sci. 157 (1985) 401.
7. F. Zaera, Surf. Sci. 219 (1989) 453; F. Zaera, H. Hoffmann, J. Phys. Chem. 95 (1991) 6297; C.-M. Chiang, T. H. Wetzlaff, B. E. Bent, J. Phys. Chem. 96 (1992) 1836; S. Serghini Monim, P. H. McBreen, Surf. Sci. 264 (1992) 341; P. H. McBreen, S. Serghini Monim, M. Ayyoob, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 2391.
8. F. Solymosi, K. Révész, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 9145; F. Solymosi, K. Révész, Surf. Sci. 280 (1992) 38; F. Solymosi, I. Kovács, Surf. Sci. 296 (1993) 171; I. Kovács, F. Solymosi, J. Phys. Chem. 97 (1993) 11056; F. Solymosi, G. Klivényi, J. Electr. Spectr. 64/65 (1993) 499.
9. E. Shustorovics, A. T. Bell, Surf. Sci. 205 (1988) 492.

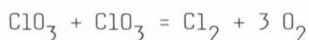
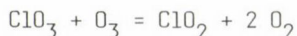
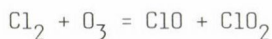
A LÉGKÖRI ÓZONFOGYÁS KINETIKAI ÉS FOTOKÉMIAI VONATKOZÁSAI

BÉRCES TIBOR

az MTA levelező tagja

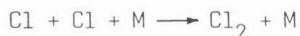
(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

Tíz éve annak, hogy egy hasonló alkalomból gyűltünk össze Szegeden és előadásokkal emlékeztünk meg Szabó Zoltán akadémikus, tanítómesterünk születésének 75. évfordulójáról. Én akkor arról beszéltem, hogy a kémiai kinetika miként járul hozzá a légkör alsó rétegeiben, a troposzférában lejátszódó kémiai folyamatok megértéséhez. Ez alkalommal arról szeretnék beszélni, hogy mi a kinetika szerepe a magasabb légkör, a sztratoszféra kémiai folyamatainak értelmezésében. Napjaink egyik nagy és fenyegető problémájával, a sztratoszférikus ózontömegcsökkenéssel kívánok foglalkozni ebben az előadásban. Hogy miért éppen ezzel a kérdéssel, arra az 1953. december 10-i osztályülésen Szabó Zoltán levelező tag által megtartott előadásra /1/ hivatkozva tudok válaszolni. A kérdéses előadás címe "A klór által katalizált ózombomlás mechanizmusa" volt. Ebben a következők hangzottak el: A klór által katalizált ózombomlás kinetikájával először 1925-ben foglalkoztak Bodenstein és munkatársai /2/. Megállapították, hogy a klór az ózon bomlását stacionárius homogén láncfolyamatban katalizálja, amely a következő reakció-szkémával írható le:



Két évvel később Norrish és Neville láncvivő köztitermékeknek a klór-atomot és a ClO gyököt vették fel /3/. Az 1940-es évek végén Szabó Zol-

tán a klór által katalizált ózonbomlás leírására a következő mechanizmust javasolta /4/:

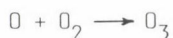
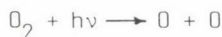


Bodenstein és munkatársai mechanizmusában az ózonbomlási ciklus két láncvivője a ClO_2 és ClO_3 , míg a Szabó Zoltán által preferált mechanizmusban a klóratom és a ClO gyök. Ma már biztosan tudjuk, hogy a klór által katalizált sztratoszferikus ózonbomlás legfontosabb láncciklusában a láncvivők a Cl és a ClO , úgy ahogy azt Szabó Zoltán és munkatársai már több mint negyven évvel ezelőtt feltételezték.

Ózont termelő és fogyasztó lépések a sztratoszférában

Az ózonréteg fontossága a földi élet szempontjából abból adódik, hogy az O_3 megvédi bennünket a Nap káros ultraibolya sugárzásától. Ez a védőhatás különösen fontos a spektrum ún. UV-B tartományban, 280–320 nm között, ahol a légkör egyéb komponensei alig nyelnek el, és amely hullámhosszak súlyosan károsítják az élő szervezetek DNS-készletét.

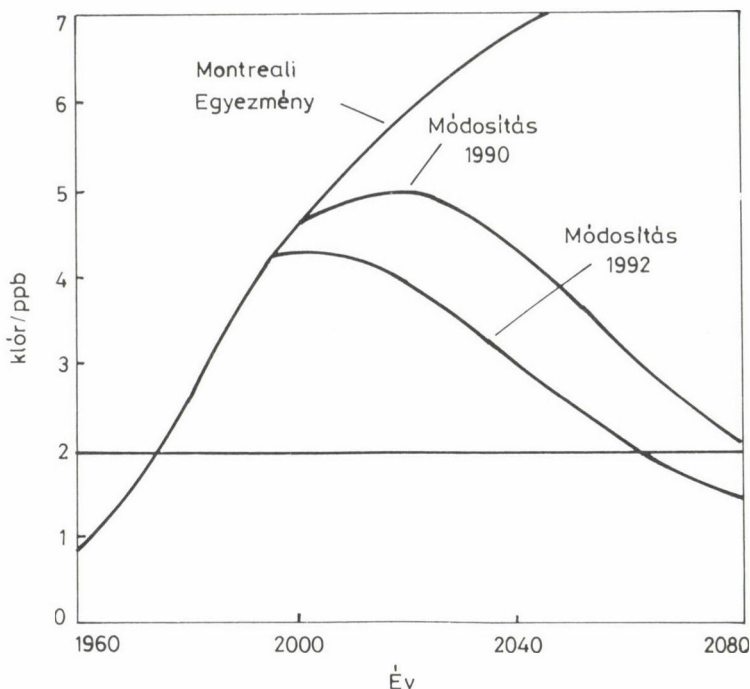
Ózon folyamatosan képződik a sztratoszférában, ahol a Napból származó UV-sugárzás disszociálja a molekuláris oxigént, az oxigénatomok pedig O_2 -vel kombinálódva ózont képeznek:



Az ózon az UV-sugárzás hatására el is bomlik a következő fotolitikus folyamatban:



Az említett gyors ózonképző és ózonfogyasztó folyamatok révén az idők folyamán kialakult egy ózonkoncentráció-szint és -eloszlás, amely kis ingadozásoktól eltekintve hosszú időn keresztül valószínűleg gyakorlatilag válto-



1. ábra. A légkör klórtartalmának mért és számított értékei /7/.

A vízszintes vonal azt a klórkonzentráció-szintet jelöli, amelynél az Antarktisz fölött ózonlyuk jelenik meg

zatlan maradt. Ez az állapot addig tartott, amíg az emberi tevékenység hatására nem kerültek a légkörbe olyan anyagok, amelyek ózonlebontó hatásuk révén a kialakult egyensúlyt megzavarták. A kutatások szerint ilyen anyagok pl. a per-halogénezett vegyületek, mint pl. a freonok és halonok. Ezek igen stabil anyagok, és így eljutnak a sztratoszférába.

1974-ben Molina és Rowland a University of California, Irvine, kutatói vetették fel először /5/, hogy az ózonréteg károsodásáért a sztratoszférába feljutó kloro-fluoro-karbonok (CFC) elbomlása során keletkező halogénatomok, elsősorban klóratomok, lehetnek felelősek.

Megbízható mérések szerint az utolsó 50 évben a klórtartalmú anyagok koncentrációja a sztratoszférában a kb. 0,6 ppb körüli háttérszintről máig kb. 3,5 ppb-re emelkedett /6/. A mellékelt ábrán feltüntettem az atmoszféra klórtartalmának menetét a múltban és várható alakulását a jövőben /7/. Ha az eddigi mérések alapján becsülhető tendenciák folytatódna, akkor a klórtartalom rövidesen igen magas szintet érne el, aminek katasztrofális követ-

kezményei lennének. Ezt elkerülendő 1987-ben az ún. Montreali Egyezmény megtiltotta vagy korlátozta bizonyos halogéntartalmú anyagok használatát. Ezt az egyezményt 1990-ben (London) és 1992-ben (Koppenhága) szigorították. Amennyiben az egyezményeket betartják, úgy 2000 körül várható a klórtartalom tetőzése, és még további 100 év szükséges ahhoz, hogy a klórtartalom a veszélyes szint alá csökkenjen és az ózonlyuk az Antarktisz felett eltűnjön.

A NASA 14 éve folytat rendszeres sztratoszferikus ózonkoncentráció-méréseket. A legalacsonyabb értékeket 1992 második felében és 1993 első felében mérték. Az északi félteke fölött 1993 januárjában a szokásosnál 13--14%-kal alacsonyabb ózonkoncentrációkat regisztráltak /7/.

Az ózongyózással kapcsolatban az első igazán megrázó felismerés az Antarktisz felett elhelyezkedő ózonlyuk felfedezése volt 1985-ben. Ezt követően 1989-ben az Északi-sarkra vezetett expedíció kiderítette, hogy ott a sztratoszférában megtalálhatók ugyanazok a klórtartalmú anyagok, amelyek az Antarktisz felett az ózonlyukat okozzák.

Tanulságos megvizsgálni, hogy miként is jön létre az ún. ózonlyuk /7/. A sarkvidék fölött a sztratoszférában télen kialakul egy körkörös sarki légáramlás, örvénylés (amely "polar vortex" néven ismert), amely egy elég jelentős légtömeget zár körül. Ez a sarki éjszaka alatt igen erősen lehűl, és a nagymértékű hőmérséklet-csökkenés következtében felhők keletkeznek. 193 K hőmérsékleten salétromsav-trihidrát részecskék kondenzálódnak (I. típusú felhők), majd amikor a hőmérséklet tovább csökken kb. 187 K-ig, jég-részecskék képződnek (II. típusú felhők). A felhőket alkotó szilárd részecskék felületén heterogén reakciók játszódnak le, amelyek átalakítják a sósavat (HCl) és a relatíve inert klórnitrátot (ClONO₂) sokkal reaktívabb molekuláris klórrá (Cl₂) és hipoklórossavvá (HOCl):



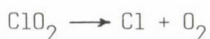
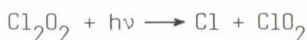
A molekuláris klór és hipoklóros sav a gázfázisba kerülnek, míg a salétromsav a szilárd részecskék felületén kötve marad. A tél folyamán a részecskék nagyobbra nőnek, és lesüllyednek az alacsonyabb légrétegekbe, magukkal vive a nitrogéntartalmú vegyületeket. Ez a folyamat, amelyet denitrifikációnak nevezünk, térbelileg eltávolítja a salétromsavat az aktív klór közeléből, és így nem tud lejátszódni az aktív klór visszaalakulása klórnitráttá, amely -- mint említettem -- egy relatíve inert klór-puffernek tekinthető.

Ahogy aztán beköszönt a tavasz, véget ér a hosszú antarktiszi sarki éjszaka, és a Nap sütni kezd. Ekkor az ún. aktív klór fotolizálódik, és adóttak a kedvező feltételek ahhoz, hogy lejátszódjék a klór által katalizált ózonbomlás, majd ennek eredményeként kifejlődjék az ózonlyuk. A folyamat csak akkor áll le, amikor a Nap felmelegíti a légtömegeket az Antarktisz felett. A körkörös sarki légáramlás felbomlik, és levegő nyomul be az alacsonyabb légrétegekből, magával hozva a nitrogén-oxidokat. Utóbbiak aztán megkötik az aktív klórt, amely az ózonbomlást katalizálta.

Hasonlóan a déli féltekéhez, az Északi-sark környezetében is kialakul télen egy körkörösén áramló légmozgás (polar vortex). A lényeges különbség az, hogy míg az Antarktisz feletti légtömegek sokkal hidegebbek és a körkörös légáramlás stabil, amely kb. 5 hónapon keresztül fennmarad. Az Északi-sark felett a minimális hőmérséklet kb. 10 K-nel melegebb. A köráram rövidebb ideig marad fenn és általában megszűnik február végén vagy március elején, mielőtt az Északi-sark feletti régiókban erőssé válna a napsütés.

Ózonbontó katalitikus láncciklusok

A sztratoszferikus ózonkoncentráció csökkenésében mind a sarkvidék fölött, mind pedig egyéb helyeken a klór által katalizált láncciklusok játszószák a főszerepet. Így például az ózonlyuk keletkezéséért az a reakcióciklus felelős, amely egy klór-monoxid dimer részvételével megy végbe:



A légkör egészét tekintve, az ózonbomlásban azonban elsősorban nem a bemutatott reakcióké a főszerep. Nagyobb magasságban, ott, ahol a napsugárzás intenzitása elég nagy és viszonylag jelentős oxigénatom-koncentrációk alakulnak ki, igen kedvezőek a feltételek egy klóratom és ClO láncvivők részvételével felépülő katalitikus ciklus kifejlődéséhez:



Analóg katalitikus ciklus képzelhető el (és a valóságban végbe is megy) az NO/NO₂ részvételével.

Ezekben a láncreakciókban a lánchossz (és egyúttal a reakcióknak az ózon elbontásában játszott szerepe) attól függ, hogy a légkör adott feltételei mellett a láncvivőknek vannak-e egyéb olyan reakciói, amelyek sebessége összemérhető a láncfolytatási reakciók sebességével. Ez egyértelműen kinetikai probléma, amelynek megválaszolása kinetikai kutatást igényel.

A bemutatott láncciklusok esetében elvégezték a szükséges laboratóriumi méréseket, meghatározták a sebességi együtthatókat és a mérési eredmények alapján megfogalmazták a légkörkémiái következményeket. Szükségesnek tartom azonban utalni itt arra, hogy a légkörben végbemenő folyamatok nagyon összetettek és sokfélék, és ezért a gondos kutatási előzmények nélkül bevezetett intézkedések hatásai kiszámíthatatlanok. Erre tekintettel a klorofluorokarbonok helyettesítésére ajánlott anyagokat — mint például a reaktív hidrogénatomot tartalmazó hidrofluorokarbonokat (HFC) és hidroklorofluorokarbonokat (HCFC) — széles körű alkalmazásuk bevezetése előtt alapos laboratóriumi fotokémiai és kinetikai vizsgálatoknak vetik alá, hogy az esetleges légkörkémiái következményeket felmérhessék. Mindezek ellenére újabb és újabb meglepő felismerésekről ad hírt a szakirodalom.

CFC- és HFC-helyettesítők légköri bomlástermékeinek kémiája

Én itt most csak egy problémakört érintenék, amelynek vizsgálatára a közelmúltban egy nagyobb kutatási projektet indítottunk. A probléma a következő: Ismeretes, hogy a CFC és helyettesítésükre javasolt HFC- és HCFC-vegyületek atmoszferikus lebomlása során viszonylag kis számú elsődleges termék keletkezik. A termékek, a lebomló molekula szerkezetétől függően, halogénezett aldehidek, F₂C(O), HFC(O), CF₃C(O)H és/vagy halogénezett acetil haloidok, mint pl. CF₃C(O)F.

Nagyon keveset tudunk ezeknek a primer termékeknek a további sorsáról. Ezek további reakciói feltehetően eltérőek a keletkezési helyüktől függően. A troposzféra alsóbb részében képződött termékek valószínűleg beoldódnak az óceánokba vagy a felhő, illetve esőcseppek alakjában jelen lévő vízbe, ahol

aztán elhidrolizálnak. Ezzel szemben a troposzféra felső részében, ahol nincs cseppfolyós víz, az elsődleges termékek élettartama hosszú. Így átkerülhetnek a sztratoszférába, ahol az erős UV-sugárzás hatására elbomlanak szabad gyökökre. Így pl. az egyik legfontosabb primer termék, a $F_2C(O)$ esetében a fotolízisben és az ezt követő oxidációban keletkező gyökök a $FC(O)$, $FC(O)O$, $FC(O)O_2$. Ezeknek a gyököknek a további reakciói és a reakciók kinetikája mind ez ideig felderítetlen. Ez azért is aggasztó, mert elvben mindhárom gyök részt vehet ózombontó ciklusokban, amint ezt a $FC(O)/FC(O)O$ gyökpár esetében az alábbiakban bemutatom:



Ha ezek a láncfolytatási reakciók gyorsak összehasonlítva a láncvivők egyéb lehetséges reakcióival, akkor nagy lánchosszak valósulnak meg és a felírt, illetve hasonló ciklusok igen jelentős ózombomlást eredményezhetnek. Ez azt jelentené, hogy a klorofluorokarbonok helyettesítése a reaktív hidrogént tartalmazó új anyagokkal nem szüntetné meg az ózonréteg pusztulását, csak egyik mechanizmus helyébe egy másik lépne. Ezzel szemben ha léteznek olyan gyors reakciók, amelyek eredményesen versenyezhetnek a láncfolytatási reakciólépésekkel, akkor a lánc hossz kicsiny lesz és jelentős ózombomlással nem kell számolni.

A kinetika és a kinetikai kutatás feladata, hogy a sebességi paraméterek meghatározásával eldöntse, melyik alternatíva fog megvalósulni. A felvetett probléma egy kedvező, optimista megoldását jelenthetné a



reakció, amely -- ha elég gyors -- sikerrel versenyezhet a láncfolytatási lépésekkel, és hatékony láncvégződést eredményezhet. Erre megvan a remény, mivel a reakcióban két igen stabil termék keletkezik, de ennek igazolása még a jövő feladata.

Irodalom

1. Huhn P., Tüdös F., Szabó Z., MTA Kém. Oszt. Közl., 5 (1954), 409.
2. Bodenstein, M., Padelt, E., Schumacher, H. J., Z. Phys. Chem., B5 (1929) 209.
3. Norrish, R. G. W., Neville, G. H. J., J. Chem. Soc., London (1934), 1864.
4. Szabó, Z. G., Acta Chem. Phys. Szeged, 3 (1950), 20.
5. Molina, M. J., Rowland, F. S., Nature, 249 (1974), 810.
6. Solomon, S., Nature, 347 (1990), 347.
7. Zurer, P. S., Chem. and Eng. News (1993), 8.

ROSSZINDULATÚ DAGANATOK FOTODINAMIKUS TERÁPIÁJÁNAK
REAKCIÓKINETIKAI MODELLEZÉSE

GÁL DEZSŐ

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

A közelmúlt egyik ismert, rádióban gyakran elhangzott, "Hanyas vagy?" című műsora jutott eszembe hirtelen: "Azt mondod: Szeged", "Azt mondom: Szabó Zoltán", "Azt mondod: iskola", "Azt mondom: mi félszavakból is megértjük egymást". És valóban, a Szabó-féle iskola bármelyik tagja, ha el is távolodott a konkrét kutatási feladatoktól, amit az iskola keretén belül művelt bármilyen, általa ma tanulmányozott tudományos probléma során, azonnal tud azonos "hullámhosszon" gondolkodni, vitatkozni egy másik "iskola-társsal", mert kinetikai szemléletét alapvetően, egész életére kihatóan meghatározta az a közösség, melynek tagjai ma itt összegyűltek, hogy röviden felelevenítsék ezt a korszakot.

Azért is tűnik időszerűnek a fenti gondolatok hangsúlyozása, mert a jelen előadásban ismertetésre kerülő anyag látszólag semmi hasonlóságot nem mutat a hajdani iskola tematikájával. Bár az ötvenes években, amikor fénykorát élte a közösség, a kutatások igazán széles spektrumát művelték tagjai a periódusos rendszer vizsgálatától kezdve a heterogén katalízisen keresztül a homogén oxidációs és pirolitikus folyamatok elemzéséig, biológiai irányú elhajlás nem alakult ki. Mégis megkockáztatnám azt a megjegyzést, hogy a tárgyat tekintve érzékelhető különbözőség ellenére a megközelítés módját, a kutatás fő jellemvonásait tekintve magán viseli az iskolában elsajátított reakciókinetikai szemléletmódot /1/.

A kutatás tárgyának a kémikusok körében kevésbé ismert jellege miatt bevezetésként ismertetni szükséges a Fotodinamikus Terápia néven (PDT) ismert rákgyógyítási eljárás lényegét. A nyolcvanas évektől kezdődően vált ez a gyógyítási módzat gyakorlattá, felhasználva azokat az ismereteket, melyeket a kutatás már korábbi évtizedekben felhalmozott a fotoszenzibilizátorok biológiai alkalmazásának területén.

Az eljárás értelmében speciális szenzibilizátort -- elsődlegesen hematoporfirint és származékait, ftalocianint és származékait -- intravénásan juttatnak a daganatos betegbe, majd annak felszívódása után, a beadástól számított 24--48 órát követően fénybesugárzással (elsődlegesen lézerberendezéssel) aktiválják a szenzibilizátort, amelyik szelektíven a malignus sejtekben halmozódik fel.

A gerjesztett szenzibilizátor molekulák kémiai, illetve biológiai folyamatokat iniciálnak, aminek eredményeképpen a daganatos sejtek elpusztulnak. A kezelést követően a beteget átlagban 7--10 napon keresztül fénytől óvott helyen (félhomályban) tartják további fototoxikus mellékhatások elkerülése végett.

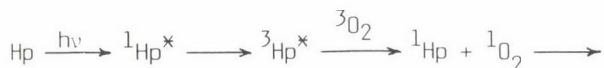
Bár eddig mintegy 12 000-re tehető a kezelt betegek száma a különböző országokban, a széles körű elterjedés fő gátja a megfelelő szenzibilizátorok hiánya, ami döntő mértékben annak tudható be, hogy nem egyértelműen tisztázottak azok a folyamatok, melyek a gerjesztett szenzibilizátormolekulák és az élő sejt komponensei között lezajlanak.

Természetesen a PDT igen komplex jelenség, melynek során biokémiai, biológiai, fizikai folyamatok sokasága megy végbe. E helyen csupán a kémiai hatásmechanizmus kérdéseivel kívánunk foglalkozni, ami vizsgálataink tárgyát képezi. Egyértelműen megállapítható, hogy a gerjesztés primer folyamata alkalmával szingulett szenzibilizátor-molekulák jönnek létre, amelyek ún. intersystem crossing útján triplett állapotba kerülnek. A további lépéseket illetően kétféle mechanizmus terjedt el a szakirodalomban.

-- Az I. típusú (TO) mechanizmus, melynek értelmében a triplett szenzibilizátor reagálva a sejtben lévő valamelyik molekulával szenzibilizátor--gyök-aniont vagy gyök-kationt képez és ez utóbbiak fejtik ki a sejtpusztító hatást:



-- A II. típusú (TT) mechanizmus, melynek során a triplett szenzibilizátor a jelen lévő triplett oxigénmolekulákat szingulett oxigénné alakítja, és ez utóbbi vezet a bruttó effektushoz:



ahol Hp hematoporfirint, illetve az alkalmazott fotoszenzibilizátort jelenti.

Mindkét mechanizmus külön-külön, illetve együttes előfordulására találhatók irodalmi bizonyítékok in vitro rendszerekben, de egyértelműen egyiküket sem sikerült igazolni, különösképpen nem in vivo körülmények között /1--5/. Az MTA KKI Oxidációs Folyamatok Osztályán 1990 óta foglalkozunk e problémakörrel, és a kondenzált fázisban végbemenő szénhidrogén-oxidációs folyamatokra kidolgozott modellezési eljárást /6/ kíséreltük meg alkalmazni erre a komplex folyamatra.

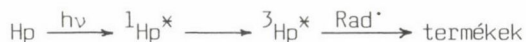
Kiindulásként egy munkahipotézist fogalmaztunk meg, melynek lényege az előbbi két (TO és TT) mechanizmusokhoz képest egy új mechanizmus, és amelyik három, egymástól függetlenül fejlődő alábbi tudományterületeken elért eredményeken alapul:

— A PDT-re vonatkozó kísérleti és elméleti vizsgálatok eredményei, különös tekintettel annak mechanizmusára.

— Élő szervezetekben képződő szabad gyökök szerepére vonatkozó eddigi megállapítások.

— Fizikai-kémiai és fotokémiai tanulmányok triplett molekulák és (dublett) szabad gyökök közötti kölcsönhatások.

Az új és általunk MTO-nak (Modified Type One) nevezett mechanizmus lényege abban van, hogy a fény által aktivált szenzibilizátormolekulák az élő szervezetben függetlenül képződő aktív specieszekkel: szabad gyökökkel, gyök-ionokkal reagálnak (triplett--dublett--kölcsönhatás), és ez vezet a megfigyelt hatáshoz /7/:



ahol Rad^* az élő sejtben képződő szabad gyököket jelenti.

Ha feltételesen elfogadjuk ezen hipotézist, az alábbi kérdések merülnek fel:

1. A PDT során alkalmazásra kerülő fotoszenzibilizátorok valóban kölcsönhatásba lépnek szabad gyökökkel, melyek in vivo képződnek?

2. Ha igen, e kölcsönhatások milyen körülmények között (koncentráció, gerjesztés, kinetikus paraméterek stb.) versenyképesek a TO, illetve TT mechanizmusokkal?

3. Ha az előbbi kérdésekre adott válasz alátámasztja a hipotézist, milyen átalakulások következnek be a kölcsönhatás során?

4. Az előző pontokra adott válaszok milyen segítséget nyújtanak újfajta szenzibilizátorok előállítására?

A felmerülő kérdések megválaszolására az 1. táblázatban ismertetett kísérleti tervet készítettük.

1. táblázat

Megvalósított és tervezett kísérletek az MTO-mechanizmus igazolására

Módszer	Kémiai modellrendszer	In vitro, in vivo rendszer
LFF	$^3\text{Hp} + (^2\text{Rad}')_{\text{st}}$	—
LFF	$^3\text{Hp} + ^2\text{Rad}'$	—
KL	$^1\text{Hp} + ^2\text{Rad}'$	fény indukálta KL
KL	$^3\text{Hp} + ^2\text{Rad}'$	$^3\text{Hp} + \text{fény indukálta KL}$
ESR	$^3\text{Hp} + (^2\text{Rad}')_{\text{st}}$	/Rad' / tumor
ESR	$^3\text{Hp} + ^2\text{Rad}'$	/Rad' / tumor+hv
ESR	—	/Rad' / tumor+Hp
ESR	—	/Rad' / PDT

(A táblázatban aláhúzva tüntettük fel a tervezési stádiumban lévő kísérleteket, és LFF lézeres villanófény fotolitikus, KL kemilumineszcenciás, ESR pedig elektron spin rezonancia módszert jelent.)

A továbbiakban röviden összefoglaljuk a már elvégzett, illetve folyamatban lévő vizsgálataink főbb eredményeit.

LFF kísérletekből levonható következtetések

A kísérleti módszert, valamint a részletes adatokat több közleményben jelentettük meg /p. 8—9/. A kísérleti adatok alapján Vidóczy és mások megállapították, hogy:

— stabilis (nitroxid típusú) szabad gyökök reagálnak az alkalmazott és a PDT során használatos triplett állapotú szenzibilizátorokkal,

— ugyanezen gyökök kölcsönhatása szingulett állapotú szenzibilizátorokkal a vizsgált körülmények között elhanyagolható,

— a megfigyelt effektus nem a T0 mechanizmusnak felel meg, azaz nem a szenzibilizátorból képződő gyökök és a stabilis szabad gyökök közötti reakció eredménye,

— a megfigyelt kölcsönhatás mind oxigén jelenlétében, mind annak távollétében végbemegy, de mértéke utóbbi esetben kisebb és az $[\text{O}_2]/[\text{Rad}']$ aránytól függ.

— A kísérletekből kitűnt, hogy egyrészt a triplett szenzibilizátormolekulák élettartama, másrészt a szingulett oxigén képződési sebessége csökkenthető a bevitt stabilis szabad gyök koncentrációjának függvényében.

ESR-vizsgálatok kémiai modellrendszerben

Az LFF típusú vizsgálatok nem derítenek fényt arra a problémára, hogy a triplett–dublett–kölcsonhatás folyamán mi történik a stabilis szabad gyökök kémiai vonatkozásban. Előzetes vizsgálataink értelmében olyan rendszerben, ahol a stabilis szabad gyök jelenlétében a Hp szenzibilizátort 600 nm feletti hullámhosszú fénnel sugározzuk be (a gyök abszorbcioja és fotokémiai átalakulása elhanyagolható, illetve számításba vehető e hullámhosszaknál), a stabilis szabad gyök elfogy a rendszerben, azaz egyértelmű kémiai átalakulás játszódik le /10/.

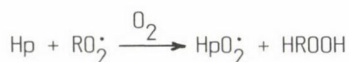
KL-vizsgálatok kémiai modellrendszerben

Biológiai rendszerekben nitroxid típusú stabilis szabad gyökök szerepe PDT alkalmával nem jön számításba, ezért szükségessé vált oxigén-centrumú nem-stabilis szabad gyökök jelenlétében a kölcsönhatás tanulmányozása.

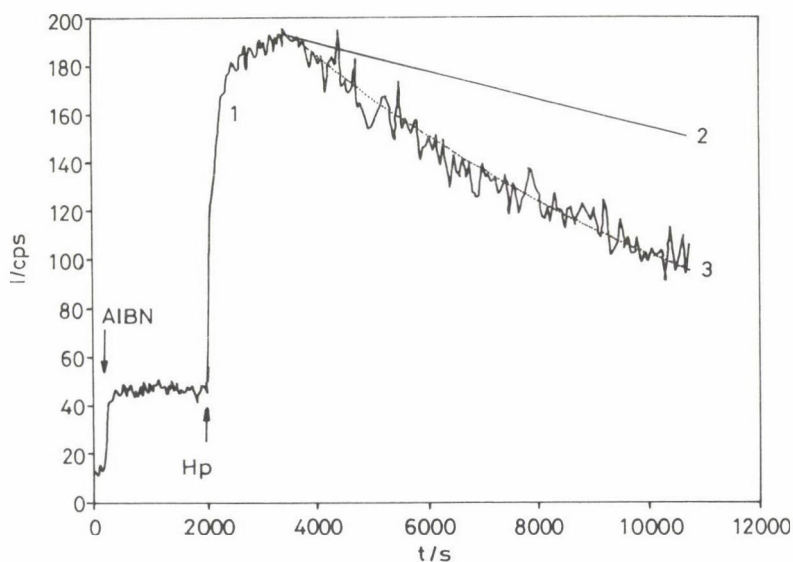
Peroxid gyököket szénhidrogének (etil-benzol) iniciált oxidációjával hoztunk létre, és kölcsönhatásaik eredményeképpen jól mérhető kemilumineszcenciás jelet nyertünk.

Első lépésként Vasvári és mások megvizsgálták, hogy alapállapotú, tehát előzetesen nem-gerjesztett szenzibilizátor-molekulák reagálnak-e peroxidgyökökkel /11/. A KL jel kinetikai képe alapján, ami az 1. ábrán látható, a következő megállapításokat tettük.

Szenzibilizátor távollétében a reakció kezdetén mért KL-intenzitás lassú csökkenése figyelhető meg, ami megfelel az iniciátor fogyásának. Hp adagolásakor ez a jelintenzitás hirtelen megnő a Hp-szenzibilizátor jellegének megfelelően, majd csökkenni kezd. A csökkenés mértéke azonban lényegesen jelentősebb, mint ami várható lenne, ha az kizárólagosan az iniciátor fogyásának felelne meg. Ez azt mutatja, hogy olyan kémiai reakció megy végbe a rendszerben, ami fogyasztja a Hp-t. Feltételezhető, hogy egy



típusú folyamat zajlik le. Spektroszkópiai mérések is alátámasztották a reakció realitását. A számított sebességi állandók arra utalnak, hogy a szenzibilizátor fogyása in vivo körülmények között is számottevő lehet, ha a biológiai szabadgyök-koncentráció megfelelő értéket ér el, ami erősen csökkentheti a szelektíve felhalmozódott szenzibilizátor koncentrációját a rosszindulatú sejtekben.



1. ábra

In vivo ESR-vizsgálatok

Eddigi adataink már egyértelmű választ adnak az első kérdésünkre, azaz a PDT során alkalmazott szenzibilizátorok képesek kölcsönhatásba lépni szabad gyökökkel. A továbbiakban arra keresünk választ, hogy milyen feltételek között lesznek e kölcsönhatások versenyképesek a többi feltételezett mechanizmussal.

Az alaphipotézis megfogalmazása során /6/ rámutattunk, hogy például a TT-mechanizmussal való kompetíció egy egyszerű képlettel adható meg:

$$\frac{W_{\text{MTO}}}{W_{\text{TT}}} = K \frac{[\text{RAD}\cdot]}{[\text{O}_2]}$$

ahol $K \sim 1$ és W_{MTO} , illetve W_{TT} a kétféle mechanizmusnak megfelelő sebességeket jelentik. A kifejezés értelmében a két sebesség viszonya a sejtben keletkező szabad gyökök és az ott lévő oxigénkoncentráció viszonyával lesz arányos.

Shuliakovskaya és mások tanulmányozták tumoros egerek daganatában a stacionárius szabadgyök-koncentrációt ESR-módszerrel a daganatfejlődés különböző szakaszaiban /12/. Az adatokat a 2. táblázat tünteti fel.

2. táblázat

Szabadgyök-koncentráció egerek tumorszövetekben
az átültetéstől eltelt idő függvényében

Sorozat- szám	Egerek száma	6-ik	7-ik n a p	8-ik
		[Szabad gyök] spin mol/l $\times 10^5$		
3	15	$1,7 \pm 0,7$	$2,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$
4	1!	—	$1,2 \pm 0,2$	—
5	15	$1,4 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,4$
1!	15	$1,4 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
17	10	$1,2 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,3$
Összesen:	65	Átlag: $1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$

Az adatok értelmében a korai szakaszban gyorsan nő a szabadgyök-koncentráció, beáll egy bizonyos értékre, majd rohamosan csökkenni kezd.

E helyütt nem kívánunk részletes magyarázatot adni a maximumgörbe okairól, mivel jelenleg az abszolútgyök-koncentráció érdekel minket, amit az oxigénkoncentrációval kívánunk összehasonlítani. Számos irodalmi adat utal arra, hogy a tumor gyors fejlődési szakaszában az oxigénkoncentráció erősen csökken, és számszerűleg azonos nagyságrendű az általunk mért szabadgyök-koncentrációval.

E megállapításaink alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a taglalt két folyamat kompetíciója reálisnak tekinthető, legalábbis a vizsgált feltételek között. További vizsgálataink célja a tripllett–dublett–kölcsonhatások során fellépő kémiai átalakulás tanulmányozása és a levonható következtetések alapján újfajta, PDT-ben alkalmazható szenzibilizátorok előállítás.

Szabó Zoltán akadémikus gyakran emlegette, hogy iskolájának tagjait "tudományos gyerekeiként" tekinti. Amennyiben ezt elfogadjuk, akkor a volt iskolatársak munkatársai "tudományos unokaként" foghatók fel. A 3. táblázatban szeretném felsorolni azokat a tudományos unokákat (hazaiakat és külföldieket), akik tevékenyen részt vettek a modellezési eljárás és a PDT-kutatás kidolgozásában, illetve megvalósításában.

Remélem, nem hat ünneprontásként, ha most megemlítem, hogy Szabó Zoltán akadémikus mellett nem kis mértékben felelős az iskola megteremtéséért és tartós működéséért Szabó Zoltánné, született Almássy Stella, aki diplomáciai érzékével számos buktatót hárított el a sikeres tudományos

3. táblázat

Tudományos "unokák", illetve
a modellezési és PDT vizsgálatokban részt vevő kutatók

MTA KKI		Külföldi kutatók (6 hónapot meghaladó időtartammal)	
Botár László	dr.	A. Agabekov	tud. doktora
Danóczy Éva	kandidátus	N. Ariko	tud. doktora
Gedra Ágnes	dr.	M. Buligin	kandidátus
Hajdú Péter	kandidátus	L. Belakov	tud. doktora
Héberger Károly	kandidátus	N. Blinov	kandidátus
Lukács Júlia	kandidátus	G. Butovskaya	kandidátus
Móger Gálja	kandidátus	A. Darmanyán	tud. doktora
Nemes István	tud. doktora	A. Goldberg	tud. doktora
Németh András	tud. doktora	P. Levin	tud. doktora
Sümegei László	kandidátus	R. Lampert	dr.
Vágó Júlia	dr.	S. Malkin	tud. doktora
Vasvári Gábor	kandidátus	L. Mazaletskaya	kandidátus
Vidóczy Tamás	kandidátus	L. Rubaylo	tud. doktora
Bencsura Ákos	dr.	T. Shuliakovskaya	kandidátus
		J. Szobczak	dr.
		T. Szimanska-Buzar	dr.
		L. Tavadyan	tud. doktora
		V. Vetchinkina	kandidátus
		S. Zemzám	kandidátus

tevékenység néha rögzös útjából. Jó egészséget kívánva reméljük, hogy a legközelebbi kerek évforduló alkalmából Őt is körünkben üdvözölhetjük.

Irodalom

1. G. Jori, J. D. Spikes: Topics in Photodynamics. Ed. K. C. Smith, New York Plenum, 1984, p. 184.
2. Y. Hayata, T. Dougherty: Lasers and Haematoporphyrin Derivatives. Igaku-Shoin, Tokyo, 1984.
3. R. P. Potter, T. G. Truscott: Intern. J. Radiat. Biol. 50, 421–452 (1986).
4. H. van den Bergh: Chemistry in Britain, 1986, 430–439.
5. C. Emiliani, M. Delmelle: Photochem. Photobiol. 37, 487–490 (1983).
6. N. M. Emanuel, D. Gál: Modelling of Oxidation Processes. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1986.
7. D. Gál: Biochem. Biophys. Res. Commun. 186, 1032–1036 (1992).
8. T. Vidóczy, S. Elzemzám, D. Gál: Biochem. Biophys. Res. Commun. 189, 1548–1552 (1992).
9. T. Vidóczy, S. Elzemzám, Á. Havas-Gedra, D. Gál, in: P. Spinelli, M. Dal Fante, R. Marchesini (eds): Photodynamic Therapy and Biomedical Lasers. Excerpta Medica, Amsterdam, 1992, pp. 675–680.
10. D. Gál, A. Gedra, Z. Kuti, T. Shuliakovskaya, L. Sümegei, T. Vidóczy, G. Vasvári, S. Elzemzám, in: P. Spinelli, M. Dal Fante, R. Marchesini (eds): Photodynamic Therapy and Biomedical Lasers. Excerpta Medica, Amsterdam, 1992, pp. 680–684.
11. G. Vasvári, S. Elzemzám, D. Gál: Biochem. Biophys. Res. Commun. 1993 (megjelenés alatt).
12. T. Shuliakovskaya, L. Sümegei, D. Gál: Biochem. Biophys. Res. Commun. 195, 581–587 (1993).

A MOLIBDÉN(VI)-PEROXIDOK BOMLÁSA
MINT SZINGULETT DIOXIGÉNFORRÁS

CSÁNYI LÁSZLÓ

(József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged)

Néhány évvel ezelőtt Aubry /1/ széles körű vizsgálatba kezdett annak tisztázására, hogy a hidrogén-peroxid milyen reakciói alkalmazhatók szingulett oxigén ($^1\text{O}_2$) előállítására. Úgy találta, hogy a molibdén(VI)-ionok által katalizált diszproporcionálódási reakció az egyik leghatásosabb szingulett oxigénforrás. Ezt a bomlási reakciót részletesen megvizsgálták, és úgy találták, hogy a reakció molibdenátra nézve elsőrendű, míg elegendően nagy hidrogén-peroxid koncentrációtól kezdve hidrogén-peroxidra nulladrendűvé válik /2/. A katalizált bomlás pH-függő, sebessége kb. 10,5 pH-nál maximumot ér el. A kinetikai adatokat egyszerű mechanizmussal kielégítően sikerült leírniuk. Ennek lényege az, hogy a dioxodiperoxo-molibdenát (MoO_6^{2-}) bomlása szolgáltatja a szingulett oxigént. Az adatok legjobban a $k = 4,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható, és a



egyenlettel definiált $K = 10^{3.4} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ egyensúlyi állandó figyelembevételével voltak illeszthetők. Az így meghatározott egyensúlyi állandó azonban mintegy 1/6-a a Lydon és mtsai /3/ és Csányi és mtsai /4, 5/ által meghatározott értéknek. Véleményünk szerint ez a nagy eltérés abból a túlegyszerűsítésből származik, hogy az idézett szerzők nem vették figyelembe azt, hogy az adott pH-n, valamint az alkalmazott nagy hidrogén-peroxid koncentrációnál nem csupán MoO_6^{2-} , hanem oxotriperoxo- ($\text{MoO}(\text{OO})_3^{2-}$) és tetraperoxo-molibdenát ($\text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$) is képződik, és ezek egyedi sebességi együtthatók szerinti bomlása is figyelembe veendő.

Az említett katalizált bomlási reakciót Böhme és Brauer /6/ újra vizsgálták, és lényegében véve Aubry és mtsai /2/ megállapításait megerő-

sítették (jóváhagyva a már említett sebességi koefficiens és egyensúlyi állandó értéket is). Felhívták viszont a figyelmet arra a tapasztalatukra, hogy nagy hidrogén-peroxid-felesleg esetében a szingulett oxigénhozam csökkenni kezd annak köszönhetően, hogy a dioxodiperoxomolibdenát tovább peroxidálódik. A tetraperoxo-molibdenát-képződés figyelembevétele céljából egy további taggal bővítették az Aubry és mtsai /2/ által megadott egyenletet.*

Kísérleti rész

A bevezetőben említett feltételezés ellenőrzése érdekében a molibdenát(VI)-hidrogén-peroxid-rendszert kétféle módon is megvizsgáltuk. Egyrészt mértük a teljes oxigénfejlődést gáztérfogatosan, másrészt a bomlást spektrofotometriásan követtük 450 nm-nél mérve a tetraperoxomolibdenát-koncentráció időbeli változását. Az adott hullámhosszon ugyanis az említett komplex szelektíven nyeli el a fényt.

Az előbbieken túl a katalizált reakció Arrhenius-paramétereit is meghatároztuk a reakcióelegy pH-jának függvényében.

Eredmények és értékelés

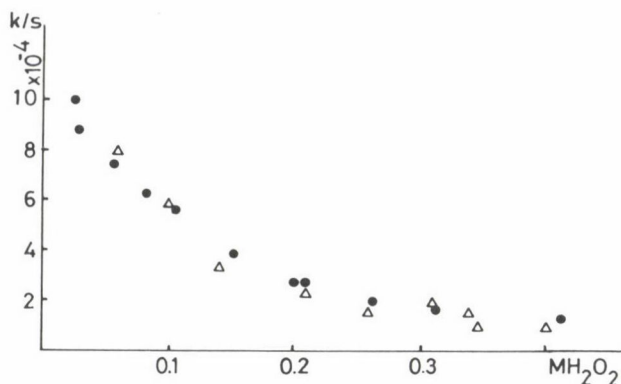
A bomlási reakciót mindkét módszerrel elsőrendű folyamatnak találtuk. A sebességi együtthatók kielégítően egyeznek, ami arra mutat, hogy a peroxidálási egyensúlyok pillanatszerűen beállnak. Az 1. ábra tanúsága szerint a sebességi koefficiens jelentősen csökken a hidrogén-peroxid-koncentráció növekedésekor. Ebből pedig az a következtetés adódik, hogy a nagyobb mértékben peroxidált komplexek kisebb sebességgel bomlanak.

A 2. ábra azt mutatja, hogy a látszólagos aktiválási energia pH 10 közelében minimumon megy át. Az aktiválási entrópia is hasonló módon változik. A legkedvezőtlenebb entrópiaváltozás pH 10 közelében volt megfigyelhető.

Korábban kimutattuk, hogy semleges és lúgos közegben a molibdenát lépcsőzetesen peroxidálódik, és mono-, di-, tri- és tetraperoxomolibdenát-komplexek képződnek. Meghatároztuk e komplexek stabilitási állandóit is.

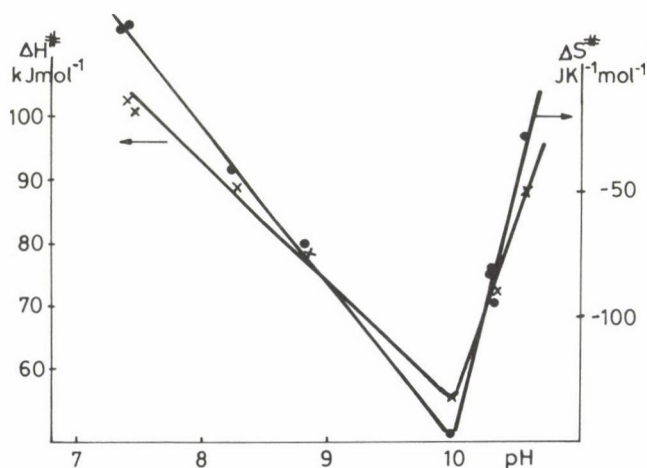
*Ez a levezetés azonban Dedman és mtsai /7/ helytelen következtetésére alapozódott, miszerint a barnászöröses tetraperoxomolibdenát megsavanyítás hatására történő elszíntelenedése nem egy részlegesen protonálódott (és stabilisnak feltételezett) savanyú só, HMoO_3^- -képződés következménye, hanem abból származik, hogy a tetraperoxomolibdenát komplex savanyítás hatására szabad hidrogénperoxidra és oxohidroxodiperoxomolibdenátra bomlik /4/:





1. ábra. A bomlási sebességi együttható változása a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációjának függvényében.

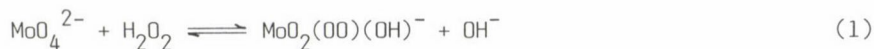
Kezdeti feltételek: 0,005 M Na_2MoO_4 , 0,0005 M EDTA, 0,18 M foszfát puffer, pH = 10,5, 298 K, ● gáztérfogat méréssel, Δ 450 nm-nél mért spektrofotometriás adatokból kapott sebességi együtthatók



2. ábra. Az Arrhenius-paraméterek változása a pH függvényében.

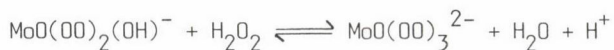
Kísérleti feltételek: 0,068 M Na_2MoO_4 , 0,08 M H_2O_2 , 0,09 M foszfát puffer, x ΔH^\ddagger , ● ΔS^\ddagger

Az első komplex képződése során protonfelvétel következtében



az oldat pH-ja növekszik. Kimutattuk /5/ azt is, hogy a protonfelvétel csökkenti a koordinációs szféra kibővüléséhez szükséges aktiválási energiát.

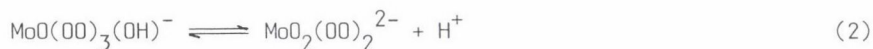
A második ligandummolekula beépülése nem idéz elő pH-változást. A harmadik peroxid ligandum beépülésekor viszont proton képződik:



és emiatt a lúgossá vált (kezdetben semleges) oldat semlegesítődik, a pH csökkenni kezd, és mintegy tízszeres hidrogén-peroxid alkalmazásakor pH újra 7 körüli értéket vesz fel.

A sárga színű oxohidroxdiperoxo-molibdenát komplex ion semleges és savas közegben meglehetősen stabilis, az oldatból lassan dioxigén fejlődik, de ez mindig triplett oxigén. Az oldat fényelnyelési görbéje egyszerű, 310 nm-nél egy laposabb maximumot találunk ($\epsilon = 1020 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Lúgosításkor a sárga színű oldat protont veszítve elszíntelenedik:



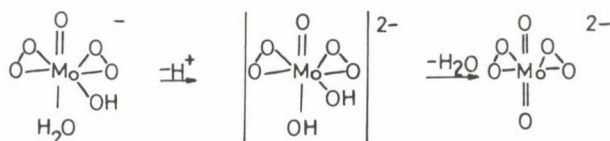
Korábban a (2) savi disszociációra $7,0 \times 10^{-10}$ állandót határoztunk meg /8/. A proton eltávolítása a bomlás sebességének mintegy ezerszeres növekedését idézi elő. A deprotonálódás összetett hatású. Mindenekelőtt ugrásszerűen megindul a dioxigén-fejlődés. Emellett megfigyelhető egy gyors dizmutációs folyamat is, amely során még sztöchiometrikus összetétel esetén is észlelhető a színes tetraperoxomolibdenát képződése:



Ha pedig az oldat feleslegben hidrogén-peroxidot is tartalmaz, a peroxidáció gyorsan továbbhalad, és oxotriperoxo- és tetraperoxomolibdenát képződik. Ezek megjelenését a spektrum megváltozása is jelzi: a 310 nm-nél lévő maximum 296 nm-hez tolódik, és a fényelnyelés mértéke az egész spektrumra kiterjedően megnő ($\epsilon_{296} = 1260 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ha a hidrogén-peroxid 100-szoros vagy még nagyobb feleslegben van jelen, egy újabb maximum és egy minimum is kezd kialakulni 450 és 380 nm-nél. Az A^{450}/A^{380} fényelnyelés-hányados értéke jelentős változásba kezd: 0,07–3,0 határértékig nő, ha a $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ koncentrációarány 10-ről 500-ra változik. A fényelnyelés-arány változása hívta fel a figyelmet a nem-jellegzetes spektrumú triperoxomolibdenát-komplex képződésére /4/, amelyet később Campbell és mtsai /9/ ^{95}Mo NMR spektrum alapján megerősítettek.

A lúgos közegben nagy sebességgel fejlődött dioxigén Aubry /1, 2/ mérései szerint döntően szingulett spinállapotú, amely véleményünk szerint a di-, tri- és tetraperoxokomplex bomlásából származik. A kis mennyiségben megjelenő monoperoxokomplex azért hagyható figyelmen kívül, mert ennek képződési egyensúlya ((1) egyenlet) a pH növelésekor visszafordul. Egyébként ez magyarázza azt, hogy az $^1\text{O}_2$ -hozam csökken, ha az oldat pH-ja 11 fölé emelkedik: a nagyobb peroxid-tartalmú komplex előanyagának (prekurzorjának) koncentrációja erőteljes csökkenésbe kezd az (1) egyensúly visszafordulása következtében.

Az oxohidroxodiperoxomolibdát-ion deprotonálódása jelentős szerkezetváltozással jár: a stabilis pentagonális bipiramis szerkezetű ion erősen bomlékony torzult tetraéderes ionba megy át:



A keletkezett dioxodiperoxomolibdenát-ion gyors intraionos dizmutációt szenved, melynek során a centrális Mo^{VI} ion dioxigénné oxidálja az egyik kétfogú peroxo-ligandumot, míg az átmenetileg képződött Mo^{IV} iont a másik peroxo-ligandum visszaoxidálja. Mivel a komplexképződés (peroxidáció) és a lúgosítással kiváltott dizmutáció nem változtatja meg a hidrogén-peroxid eredeti szingulett spinállapotát, szingulett dioxigén képződése várható. A 100%-osnál kisebb $^1\text{O}_2$ -hozam a komplexben nem kötött (szabad) hidrogén-peroxidnak a szennyező fémionok által katalizált bomlásából származik /10/. A szennyezéseket a lúggal visszük be a rendszerbe.

A molibdén(VI) iont enyhe oxidálószernek ismerjük, melynek oxidálóereje a peroxidáláskor bevitt elektronszívó O-atomok számának növelésekor megnövekszik, ugyanakkor megnő a hidrogén-peroxid redukáló ereje ($E_0 = 0,68 \text{ V} /11/$) is a lúgos közegben.

A nagyobb peroxid-tartalmú komplexek $\text{MoO}(\text{OO})_3^{2-}$ és $\text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$ analóg módon viselkednek. De mert ezek az ionok kevésbé torzult tetraéderes szerkezetűek, várható, hogy kisebb sebességgel bomlanak, egyezésben a kísérleti tapasztalatokkal. Megjegyzendő, hogy a látszólag szabályos tetraédernek tűnő $\text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$ ion is diszfenoidális szerkezetű: a kétfogú -O-O- ligandumok nem egyenlő oldalú háromszöget alkotva kapcsolódnak, mivel az oxigén 2s orbitál-

jai axiális > ekvatoriális átfedésben (kölcsonhatásban) vannak a molibdén p_z pályájával /12/.

Az Arrhenius-paraméterek pH-függését illetően a következőket mondhatjuk. A különböző mértékben torzult tetraéderes szerkezetű peroxo-komplexek: $\text{MoO}_2(\text{OO})_2^{2-} > \text{MoO}(\text{OO})_3^{2-} > \text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$ csökkenő sebességgel bomlanak. E komplexek intranionos diszproporcionálódása a felsorolás sorrendjében tetraéderes molibdenát, heptakoordinált dioxo-, monoperoxo-, valamint diszfenoid szerkezetű dioxodiperoxomolibdenát ionokat szolgáltat. A bomló ionok és a termékeik szerkezetében bekövetkező konfigurációváltozás a legnagyobb az oxotriperoxo molibdenát esetében, ezért várható, hogy ezt az átalakulást kíséri a legnagyobb entrópiaváltozás. A triperoxokomplex koncentrációja pH 10 közelében éri el maximumát, ezért itt találjuk a legkedvezőtlenebb entrópiaváltozást.

Végezetül megemlíjtük, hogy Niu és Foote /13/ a szingulett oxigénképződés problémáját más oldalról közelítették meg. Ők tiszta tetraperoxometallát és tetraperoxodimetallátokat állítottak elő kristályos állapotban, és ezek frissen készült oldataiban vizsgálták a bomlást. Ennek kapcsán feltételezték, hogy az oldatok összetétele megegyezik a feloldott szilárd anyag összetételével. A gyorsan beálló egyensúlyi reakciók miatt azonban ez nem így van. Így pl. egy bemérés alapján készült "0,06 M" Na_2MoO_8 oldatban 0,0021 M tetraperoxomolibdenát volt mérhető spektrofotometrián 450 nm-nél 4 perccel a feloldás után, akkor, mikor az oldat oxidálókapacitása nem egészen 5%-kal csökkent a közben lejátszódó bomlás következtében.

Meg kell azonban mondani, ismerve a stabilitási állandókat, hogy nem adható meg olyan kísérleti feltétel, amely az egyik vagy a másik peroxokomplex meghatározó koncentrációkban való jelenlétét biztosíthatná, ezért az egyes komplexek bomlása nem tanulmányozható külön-külön. Következésképpen a kapott kinetikai információk csak átlagos, látszólagos adatként tekinthetők.

Amennyiben a molibdenát-hidrogén-peroxid-rendszert szingulett oxigénforrásként óhajtjuk használni, az optimális $^{10}_2$ -hozam érdekében kerülendő a nagy hidrogén-peroxid-felesleg, és megfelelő komplexképzők alkalmazásával csökkenteni kell a fémion-szennyezések aktivitását, hogy alacsony szinten tarthassuk a triplett oxigénképződést.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy $9,5 > \text{pH} > 12$ tartományban a molibdén(VI) feleslegben alkalmazott hidrogén-peroxiddal tetrakoordinált dioxodiperoxo-, oxotriperoxo- és tetraperoxo-komplexekeket képez. Ezek kivétel nélkül instabilisak, és intraionos dizmutációt szenvedve szingulett oxigénre bomlanak. Az ideális tetraéderes szerkezettől való eltérés arányában növekszik az egyes komplexek bomlási sebessége: $\text{MoO}_2(\text{OO})_2^{2-} > \text{MoO}(\text{OO})_3^- > \text{Mo}(\text{OO})_4^{2-}$, ezért a hidrogén-peroxid-koncentráció növelése az oxigénfejlődés sebességét csökkenti. A komplexben nem kötött hidrogén-peroxid bomlása viszont triplett oxigént ad, a jelen lévő fémion-szennyezések katalitikus hatásának következtében. A bomlási folyamat látszólagos aktiválási energiája és entrópiája az oldat pH-jával változik, pH 10 közelében minimum található, ott, ahol a triperoxo-komplex maximális mennyiségben képződik. Az entrópiának a pH-val való változása az adott peroxo-komplex és ennek bomlása során képződött ion szerkezetében bekövetkező változás mértékével arányosan alakul.

Irodalom

1. Aubry, J. M., J. Am. Chem. Soc., 107, 5344 (1985).
2. Aubry, J. M., Cazin, B., Inorg. Chem., 27, 2013 (1988).
3. Lydon, J. D., Schwane, L. M., Thompson, R. C., Inorg. Chem., 26, 2660 (1987).
4. Csányi, L. J., Horváth, I., Galbács, Z. M., Transition Met. Chem., 14, 90 (1989).
5. Csányi, L. J., Transition Met. Chem., 15, 371 (1990).
6. Böhme, K., Brauer, H.-D., Inorg. Chem., 31, 3468 (1992).
7. Dedman, A. J., Lewis, T. J., Richards, D. H., J. Chem. Soc., 2456 (1963).
8. Csányi, L. J., Acta Chim. Sci. Hung., 14, 79 (1958).
9. Campbell, J. H., Dengel, A. C., Edwards, C. J., Griffith, W. P., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1203 (1989).
10. Evans, D. F., Upton, M. V., J. Chem. Soc. Dalton, 2525 (1985).
11. Latimer, W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. Prentice Hall Inc., New York, 1952.
12. Cundari, Th. R., Zerner, M. C., Drago, R. S., Inorg. Chem., 27, 4239 (1988).
13. Niu, Q. J., Foote, C. S., Inorg. Chem., 31, 3472 (1992).

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

MÁSODLAGOS SUGÁRZÁSI JELENSÉGEKEN ALAPULÓ KOMBINÁLT RADIOKÉMIAI ÉS ELEKTROKÉMIAI VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

KOLICS ARTÚR* és HORÁNYI GYÖRGY

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.;

*Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszék, 8201 Veszprém, Pf. 158.

Bevezetés

A radioaktív nyomjelzős technika fontos szerepet játszott és játszik ma is az elektrokémiai kutatásokban. Az előleválási folyamatokra (adatomokra) vonatkozó első információink forrása sok-sok évtizeddel ezelőtt a nyomjelzős technika volt, és a csereáramokról meggyőző szemléltető képet is az izotóp-csere vizsgálata alapján nyerhettünk /1/.

Az elmúlt évtizedekben az elektroszorpciós és elektrokatalitikus kutatások terén számos esetben a nyomjelzős vizsgálatok eredményeire támaszkodva lehetett egyértelmű választ adni bizonyos kérdésekre, vagy segítségükkel lehetett egyértelműen megfogalmazni olyan kérdéseket, amelyek a további előrehaladás irányába mozdították el a kutatásokat /2—10/.

Az elektrokémikusok viszonya a radioaktív anyagokat alkalmazó módszerekhez meglehetősen ambivalens. Ha el is fogadják, hogy a nyomjelzős módszerekkel értékes információk birtokába juthatnak, alkalmazásuktól többnyire félnek. E félelem oka nemcsak a sugárveszélyben keresendő, hanem abban is, hogy a sugárveszély minimalizálása érdekében előírt és hivatalosan olykor szigorúan ellenőrzött szabályok betartása jelentős mértékben korlátozhatja a kísérletező szabad mozgását.

Ez a korlátozás annál jobban érvényesül, minél inkább "radiokémiai" a környezet, azaz minél inkább radiokémiai irányultságú az a laboratórium, amelyben az elektrokémiai nyomjelzős vizsgálatok folynak.

Ha szemügyre vesszük, hogy mely laboratóriumokban születtek számottevő eredmények a nyomjelzős technika elektrokémiai alkalmazása terén, akkor azt kell megállapítanunk, hogy a legtöbb esetben hiányzott a megbízható modern radiokémiai háttér és az annak megfelelő méréstechnikai bázis.

Mindezek figyelembevételével nincs mit csodálkoznunk azon, hogy az elektrokémiai vizsgálatoknál a megfelelő izotóp által kibocsátott β - vagy γ -sugárzás közvetlen mérésénél többről általában nem esik szó, és csak egész ritkán merül fel a magsugárzások és az anyagi objektumok kölcsönhatása következtében fellépő másodlagos sugárzások szerepével kapcsolatos szempont a mérési eredmények értékelése során.

Nyilvánvaló, hogy a másodlagos jelenségek szerepét általában nem szabad elhanyagolni, bár bizonyos esetekben tényleg csak kismértékben módosíthatják az elsődleges sugárzások okozta hatásokat. Tény az is, hogy a legutóbbi időkig fel sem merült az az igény, hogy a másodlagos jelenségeket az elektrokémiai nyomjelzős vizsgálatoknál szisztematikus vizsgálatok tárgyává tegyék.

Ismereteinkben tehát komoly hézagok mutatkoznak e területen. E hézagok egy részének kitöltésére indítottuk meg vizsgálatainkat az elmúlt néhány év során. Jelen dolgozatban e kutatásokkal kapcsolatos néhány fontosabb eredmény bemutatására vállalkozunk.

A másodlagos jelenségek

Az elektrokémiai gyakorlatban nyomjelzésre használt izotópok sugárzásuknak megfelelően két nagy csoportba sorolhatók:

- a) Tiszta β -sugárzók,
- b) γ -, illetve γ - és β -sugárzó izotópok.

A leggyakrabban használt izotópok a tiszta β -sugárzók (^{14}C , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{32}P , ^3H stb.). A β -sugárzó izotópok alkalmazásán számos méréstechnika alapul.

E méréstechnikák némelyikénél joggal gyanítható, hogy a β -sugárzás mellett más, a β -sugárzás elnyelődését kísérő másodlagos sugárzás hatása is befolyásolhatja a mérési eredményeket. Ezt a gyanút táplálja például az az irodalomban közölt mérési elrendezés /11/, mely szerint a ^3H -mal jelzett hidrogén szorpciója platinázott platinaelektrodon jól követhető a ^3H lágy β -sugárzásának mérésével. A radiokémiában valamennyire is jártas olvasóban önkéntelenül felmerülhet a kérdés, hogy egyáltalán mérhető-e a közölt kísérleti elrendezés esetén a β -sugárzás, vajon nem a β -sugárzás által keltett fékezési sugárzást mérte a szerző? E példa kapcsán felmerült kételyek alapján jogosan tehetjük fel a következő kérdéseket:

1. A β -sugárzás abszorpciója során fellépő fékezési, esetleg karakterisztikus röntgensugárzás figyelembevétele módosíthatja-e a nyomjelzős mérésekre kidolgozott mérési és számítási eljárásokat?

2. E másodlagos sugárzások tanulmányozása kínál-e eddig nem ismert lehetőségeket a szorpciós, de általában a határfelületen lejátszódó jelenségek vizsgálatára?

A β -sugárzás egy másik típusú kölcsönhatása az anyagi objektumokkal a visszaszórás. A β -visszaszórás bizonyos nyomjelzős adszorpciós módszereknél /12/ nagyon fontos szerepet játszik, és a kísérleti adatok értékelésénél figyelembe is veszik. Ennek ellenére a β -visszaszórás szerepét a nyomjelzős méréseknél szisztematikusan még nem vizsgálták, különösen nem fordítottak figyelmet arra, hogy a visszaszórással kapcsolatos széles körű alkalmazások köre nem terjeszthető-e ki az elektrokémiai rendszerekre is.

Az előzőekhez hasonló jellegű kérdéseket tehetünk fel γ - és szimultán γ - és β -sugárzó izotópok nyomjelzőként való alkalmazása esetén, különös tekintettel a fotoeffektusra és a Compton-szórásra.

I. Másodlagos jelenségek tiszta β -sugárzó izotópok alkalmazása esetén

I.1. A β -visszaszórás

A β -visszaszórás jelenségét a kutatás és technika számos területén használták fel vékony rétegek vastagságának mérésére, felületeken kialakuló rétegek összetételének és növekedésének in situ tanulmányozására.

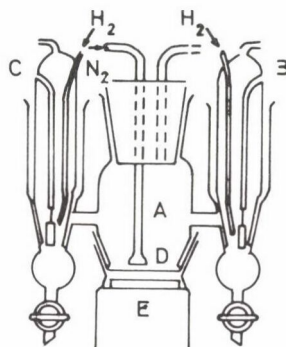
Tulajdonképpen meglepő, hogy a β -visszaszórás vizsgálatán alapuló módszerek nem jutottak szerephez az elektrokémiában, pontosabban az elektródok határfelületén fellépő jelenségek tanulmányozásában.

Mint erre már utaltunk, az in situ nyomjelzős adszorpciós módszerek közül az ún. "elektrodsüllyesztéses" technikán alapuló módszernél az adszorbeált anyagmennyiség meghatározásánál elkerülhetetlenül figyelembe kellett venni a visszaszórást /12/. Más vonatkozásban viszont fel sem merült a β -visszaszórás esetleges szerepe.

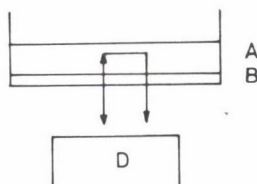
A továbbiakban kimutatjuk, hogy a β -visszaszórás jelenségére alapozva a nyomjelzős technikák egyikére — "vékonyréteg" (foil method) — támaszkodva kombinált radiokémiai és elektrokémiai módszert lehet javasolni, illetve kidolgozni elektródok felületén kialakuló vékony rétegek (esetleg adszorpciós rétegek) tanulmányozására.

I.1.1. Vékony rétegek elektrokémiai képződésének és oldódásának in situ vizsgálata β -visszaszórással /13—15/

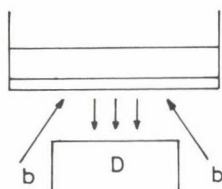
Korábbi nyomjelzős adszorpciós vizsgálatainkat az 1. ábrán feltüntetett cellában végeztük. Ez a cellatípus alkalmasnak mutatkozott, hogy a β -vissza-



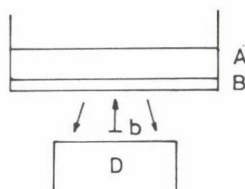
1. ábra. Cella radioaktív nyomjelzős adszorpciós mérésekhez.
A — vizsgálandó oldat tere, B — segédelektród, C — összehasonlító elektród, D — főelektród,
E — szcintillációs mérőfej



a



b



c

2. ábra. β -visszaszórásán alapuló mérési módszerek a) belső sugárforrás (radioaktív hordozó) esetén; b) és c) külső sugárforrás esetén (b a külső sugárforrás), B — hordozó, A — visszاسzóró réteg, D — detektor

szórás jelenségét felhasználva információkat szerezzünk a fém/elektrolit határfelületén lejátszódó jelenségekről.

A gyakorlati megvalósítás szempontjából két változat jöhetett számításba:

- a) az ún. belső sugárforrást alkalmazó elrendezés,
- b) külső sugárforrást felhasználó vizsgálati módszer.

A két elrendezés elvi vázlatát a 2.a és a 2.b, valamint a 2.c ábra tünteti fel.

A konkrét kísérleti elrendezéstől függetlenül valamely d vastagságú réteg által visszaszórórt I sugárzás intenzitását (ha a beeső sugárzás intenzitása I_0) az

$$I = I_0 \frac{v}{\mu + \mu_s} \{1 - \exp [-(\mu + \mu_s)d]\} \quad (1)$$

összefüggés adja meg, amelyben v a visszaszóró közegre jellemző visszaszórási tényező, μ , illetve μ_s a beeső, illetve a visszavert sugárzás abszorpciós együtthatója. (A két mennyiség szükségszerűen különbözik egymástól, mert a visszaszórórt sugárzás mindig "lágyabb", mint a beeső.)

Kis rétegvastagságok esetén $[(\mu + \mu_s)d < 1]$ az (1) egyenlet az igen egyszerű

$$\frac{I}{I_0} \approx vd \quad (2)$$

alakot ölti.

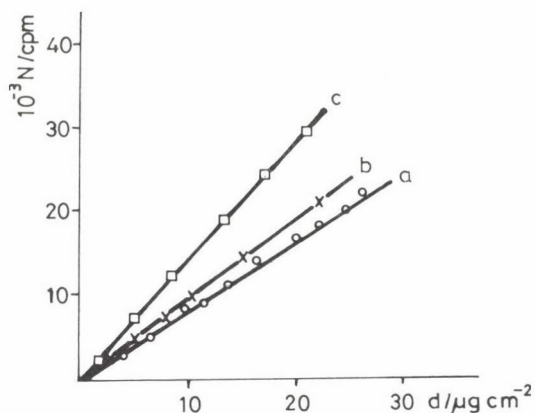
Nagy rétegvastagságok esetén ($d \rightarrow \infty$) a visszaszórás határértéket (I_∞) ér el:

$$I_\infty = I_0 [v(\mu + \mu_s)] \quad (3)$$

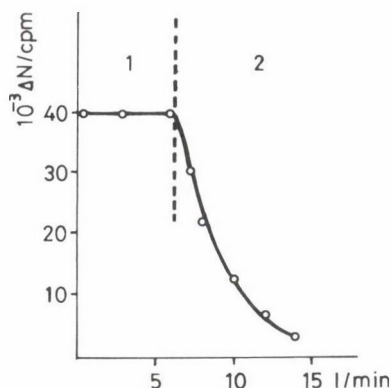
Itt kell megjegyezni azt is, hogy a beeső és a visszavert β -sugárzás spektruma között számottevő különbség lehet, és ez a jelenség bizonyos esetekben mérés technikai szempontból jól kihasználható. (E kérdésre a későbbiekben még visszatérünk.)

I.1.1.1. Vékony fémrétegek elektrokémiai képződésének és oldódásának tanulmányozása β -visszaszórással ^{99}Tc belső sugárforrás alkalmazásával /13, 13/

A módszer lényege az, hogy egy igen vékony ($20-30 \mu\text{g cm}^{-2}$) előzetesen kialakított β -sugárzó ($E_{\beta\text{max}} = 0,29 \text{ MeV}$) ^{99}Tc rétegre történik a vizsgált fémek leválasztása. Az adott elrendeződésnél 10^6 cpm nagyságrendű beeső sugárzásintenzitás esetén a visszaszórás okozta intenzitásnövekedés már jól követhető, mint azt a 3. ábra Cu-, Ag- és Bi-réteg képződése esetén szemlél-



3. ábra. A visszaszórt β -sugárzás intenzitásának változása a leválasztott réteg vastagságának függvényében a) Cu; b) Ag; c) Bi

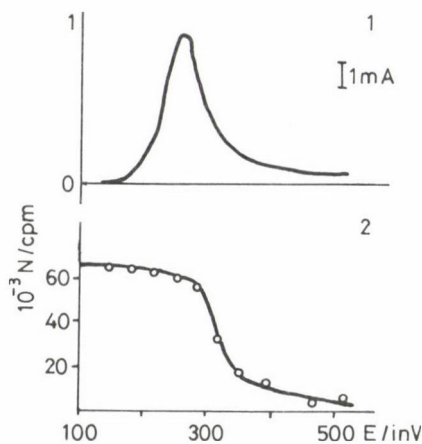


4. ábra. A visszaszórt β -sugárzás intenzitásának változása Re-réteg anódos oldódása közben. 0 mV-ról (1) 500 mV-ra (2) törtéző potenciálugrást követően

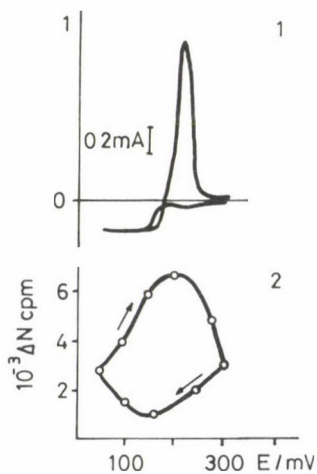
teti. (A leválasztott fém mennyisége a leválasztás során áthaladt töltés nagyságából számítható.)

A β -visszaszórás-intenzitás változásának mérésével a képződött rétegek anódos oldódását is követhetjük, mint ezt a 4. ábra is szemlélteti például elektrokémiai úton leválasztott Re-réteg esetén.

A különböző rétegek voltametriás vizsgálata összekapcsolható a visszaszórt β -sugárzás mérésével, azaz, ugyanúgy, mint a nyomjelzős technika közvetlen alkalmazása esetén, ilyenkor is megvalósíthatók a voltradiometriás vizsgálatok.

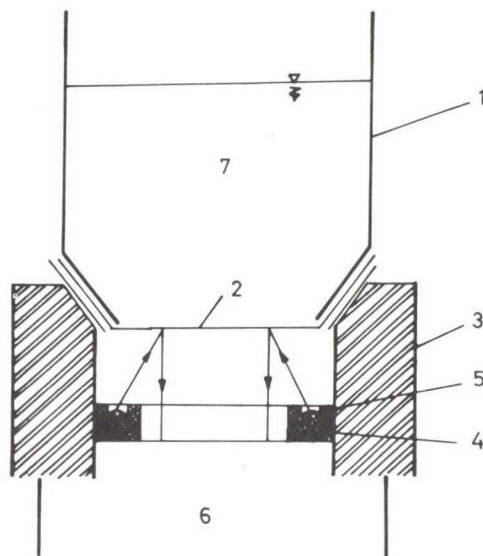


5. ábra. Bi-réteg oldódásának voltammetriás (1) és voltradiometriás (2) vizsgálata
0,6 mV s⁻¹ futtatási sebesség esetén



6. ábra. Ciklikus voltammetriás (1) és voltradiometriás (2) görbék 2×10^{-4} mol dm⁻³ Bi³⁺
jelenlétében 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ alapoldatban (futtatási sebesség: 0,25 mV s⁻¹)

Az 5. és 6. ábrán Bi/Bi³⁺ rendszer esetében kapott eredményekkel il-
lusztráljuk az előbbi állításunk megalapozottságát.



7. ábra. Külső sugárforrás alkalmazása esetén a β -visszaszórás vizsgálatán alapuló mérési módszer vázlata.

- 1) A cella központi része (a főelektród tere). 2) Arannyal bevont műanyagfólia. 3) Árnyékolás. 4) A sugárforrást tartalmazó gyűrű. 5) A sugárforrás. 6) A detektor. 7) Az oldatfázis

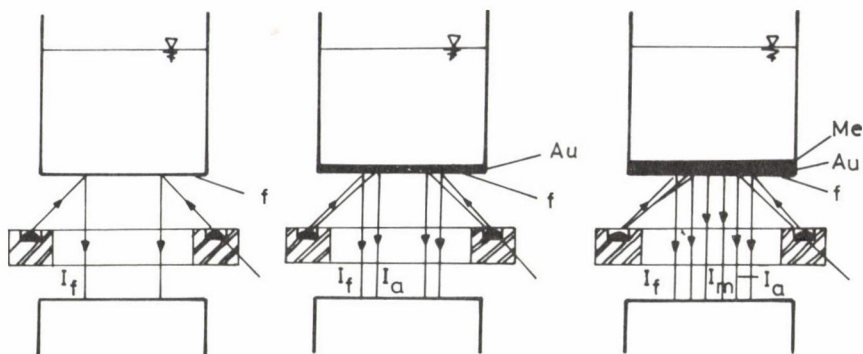
I.1.1.2. Vékony fémrétegek elektrokémiai képződésének és oldódásának tanulmányozása β -visszaszórással külső sugárforrás alkalmazása esetén /15/

Külső sugárforrás alkalmazása esetén a 2.b ábrán feltüntetett elrendezés tűnt a legegyszerűbbnek és a legkényelmesebben megvalósíthatónak. A konkrét kísérleti megvalósítást a 7. ábrán látható séma szemlélteti.

A visszaszórt sugárzás intenzitását a belső sugárforrás alkalmazásához képest lényegesen több — legalább három — tényező szabja meg. Mindenekelőtt e tényezőket kell figyelembe vennünk.

A) A visszaszórt sugárzás komponensei

A visszaszórt sugárzás három legfontosabb komponensének viszonylagos szerepét a 8. ábra segítségével értékelhetjük. A visszaszórt sugárzás intenzitása a visszaszóró anyag vastagságától, sűrűségétől és rendszámától függ, a műanyagfóliától és a vizes oldattól származó visszaszórás viszonylag kicsi a nagy rendszámú arany igen vékony rétege esetén tapasztalható visszaszóráshoz képest. Valóban, a kísérleti eredmények azt tanúsították, hogy a



8. ábra. A visszaszórt sugárzás komponensei: I_f a műanyagfólia, I_a az aranyréteg (Au), I_m a leválasztott fémréteg (Me) által visszaszórt sugárzás

cellában használt arannyal gőzölt műanyagfólia visszaszóró képessége háromszor akkora volt, mint a gőzölés előtti állapotban.

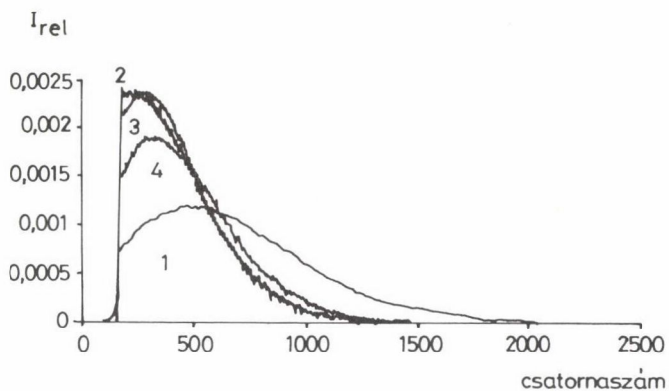
Természetesen mind a külső, mind a belső sugárforrás használata esetén a vizsgált leválasztott réteg által visszavert sugárzás áthalad az aranyrétegen és ez intenzitásának csökkenését eredményezi. (Adott rétegvastagság esetén a csökkenés annál nagyobb, minél kisebb a sugárzás energiája.) Mindebből arra a következtetésre juthatunk, hogy amennyiben elektrokémiai okok nem indokolják az ellenkezőjét, radiokémiai szempontból hasznos volna kis rendszámú, például grafit ($z = 6$) vezető réteget kialakítani az aranyréteg helyett. Ez a szempont a későbbi kutatásoknál még fontos szerepet játszhat.

B) A sugárforráshoz használt β -sugárzó izotóp kiválasztása

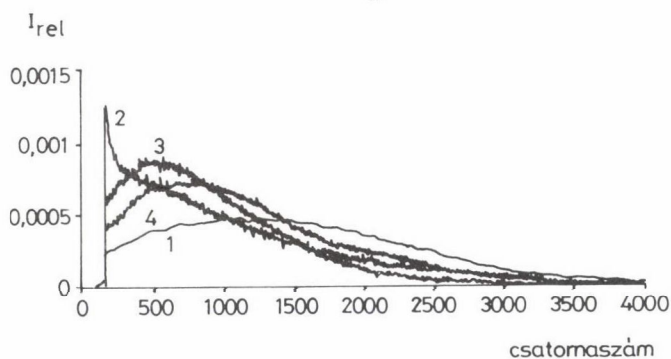
Azt, hogy milyen β -sugárzó izotópot célszerű felhasználnunk sugárforrásként, két fontos tényező szabja meg.

a) A visszaszórt sugárzás áthalad a visszaszóró réteg alatt elhelyezkedő hordozón (aranyozott műanyagfólia), valamint a cella alja és a detektor közötti légréven, és az e rétegekben bekövetkező abszorpciója miatt — mint erről az előzőekben szó volt — különösen kis energiájú sugárzások esetén a detektorba érkező sugárzás intenzitása nagyon kicsi lesz.

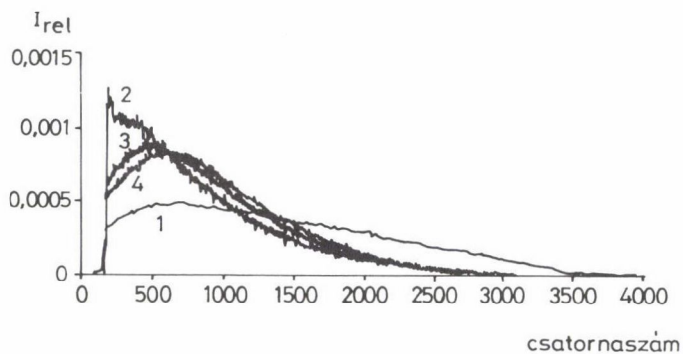
Ezért nem lehet tetszőleges a β -forrás által kibocsátott sugárzás energiája, hanem a kísérleti körülményektől függően valamilyen minimumnál nagyobbak kell lennie. Ennek tudható be, hogy a 2.b ábrán közölt elrendezés szerint ^{35}S izotópot ($E_{\text{max}} = 0,167 \text{ MeV}$) alkalmazva sugárforrásként nem sikerült megbízható eredményeket kapni.



a



b



c

9. ábra. A sugárzás energiaspektrumának változása abszorpció és szóródás miatt. (1) Eredeti sugárzás, (2) a háttérsugárzás, (3) a műanyagfólia által visszashórt sugárzás, (4) az arannyal bevoht fólia által visszashórt sugárzás spektruma különböző sugárforrások esetén: a) ^{99}Tc ; b) ^{36}Cl ; c) ^{204}Tl

b) Nagyon vékony rétegek esetén a visszaszórt sugárzás a beeső sugárzás, illetve a sugárforrás okozta "háttérsugárzás" $1-2 \times 10^{-2}\%$ -át sem éri el. Ugyanakkor rövid felezési idejű izotóp, például ^{32}P esetében (felezési idő 14,2 nap) már 30 perc alatt 0,1%-nál csökken a sugárzás intenzitása, azaz a "háttérben" rövid idő alatt ilyen nagyságrendű változások következhetnek be. Ebből következik, hogy rövid felezési idejű izotópok alkalmazása esetén az eredmények értékelésénél nagy körültekintéssel kell eljárni, illetve ezek felhasználását célszerű elkerülni.

C) A sugárforrások készítése és jellemzése

A külső sugárforrás alkalmazásán alapuló módszer egyik nagy előnye, hogy megfelelően kialakított zárt sugárforrást lehet használni, azaz el lehet kerülni a radioaktív oldatokkal, hulladékokkal járó sugárveszélyt és szennyezést.

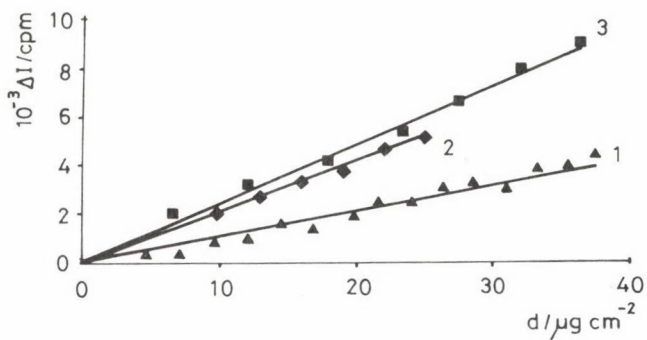
A zárt sugárforrás alkalmazása egyúttal azzal is jár, hogy a sugárzás energiaspektruma a forrást magában foglaló tok falában bekövetkező abszorpció és szóródás miatt némileg módosul. Hasonló módosulás várható az elektrokémiai cellában bekövetkező abszorpció, illetve szóródás miatt is.

Ezt a várakozást igazolják a ^{99}Tc , ^{36}Cl és ^{204}Tl sugárforrások esetében a műanyag fólia, illetve az arannyal bevont fólián bekövetkező visszaszóródás után észlelt spektrumok sajátosságai (9.a, b és c ábra).

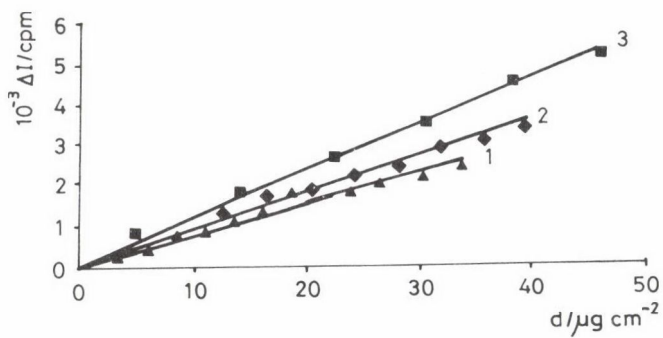
Kísérleti eredmények

Lényegében a belső sugárforrás használatával végzett vizsgálatokat ismételtük meg. Cu^{2+} , Ag^{+} és Bi^{3+} elektrokémiai leválasztása során kapott eredményeket mutatjuk be a 10.a--c ábrákon ^{99}Tc , ^{36}Cl és ^{204}Tl sugárforrás alkalmazása esetén.

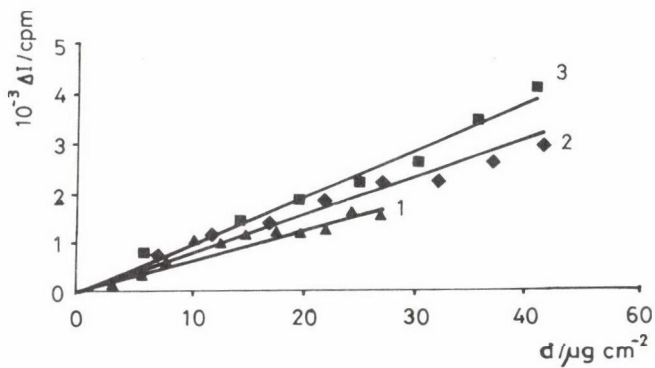
Ugyanúgy, mint a belső sugárforrás esetén, a ΔI -d-összefüggés meredeksége a visszaszóró fém rendszámától függ. Az anódos oldódás esetén is a belső sugárforrásnál tapasztalható jelenségektől alig eltérő viselkedést észlelhetünk (11. ábra). A visszaszórt sugárzás spektruma a fémréteg vastagságával változik, mint ezt a ^{99}Tc külső forrás felhasználása esetén Bi leválasztása során tapasztalhatjuk (12.a, b ábra). Mindenekelőtt nyilvánvaló, hogy a leválasztást megelőző állapotban a felvett spektrum különbözik a visszaszóró fémréteg kialakulása után felvettől. A különbség annál kifejezettebb, minél vastagabb a visszaszóró réteg.



a



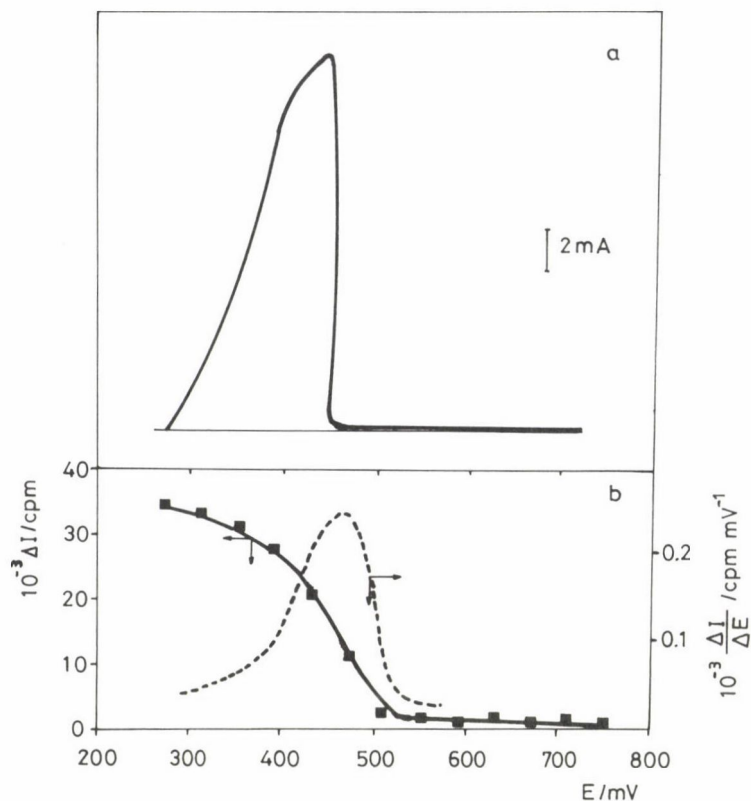
b



c

10. ábra. A visszazórt sugárzás intenzitásának változása a leválasztott réteg vastagságának függvényében.

1) Cu; 2) Ag; 3) Bi különböző sugárforrások esetében. a) ^{99}Tc ; b) ^{36}Cl ; c) ^{204}Tl



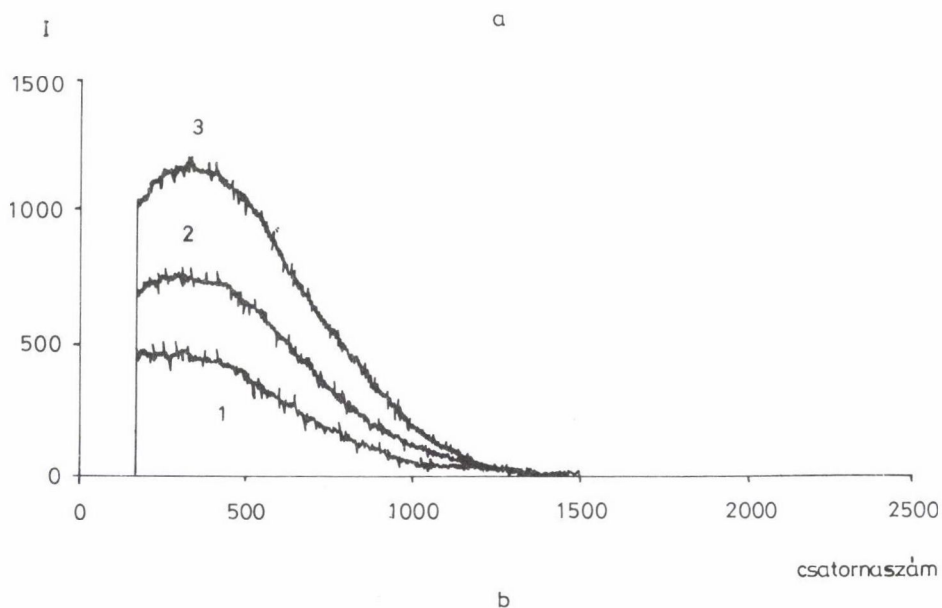
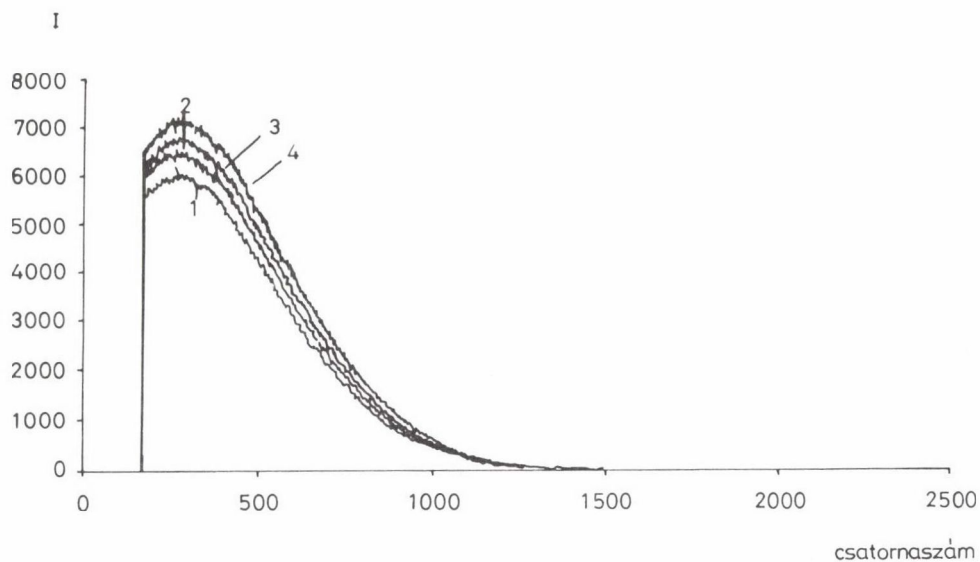
11. ábra. Bi-réteg anódos oldódása 40 mV min^{-1} futtatási sebesség esetén.
a) voltammetriás; b) voltradiometriás görbe (^{99}Tc sugárforrás)

Azt is megállapíthatjuk, hogy a spektrum nagyobb energiákhoz tartozó része sokkal jobban változik a Bi-réteg vastagságának növekedésével, mint a kis energiák esetében.

I.1.1.3. A módszerek értékelése és összehasonlítása. Néhány következtetés

Mint erről már szó volt, a β -visszaszórásra alapozott módszerek egyik, a nyomjelzős technikával szembeni kétségtelen előnye, hogy külső sugárforrás alkalmazása esetén teljesen, belső sugárforrás használatával részben elkerülhetjük a radioaktív oldatokkal való manipulálást.

A legnagyobb előny azonban az, hogy nincs szükség a vizsgált anyagfajta izotópos jelzésére, tehát nincs szükség az olykor igen drága tiszta radioaktív anyag beszerzésére. Egyúttal elkerüljük azt a problémát, hogy a vizs-



12. ábra. A visszaszórt sugárzás energiaeloszlásának függése a leválasztott Bi-réteg vastagságától ^{99}Tc sugárforrás esetén.

- a) A visszaszórt sugárzás spektruma a) 0; 2) 50; 3) 94; 4) 145 mg cm^{-2} vastagság esetén?
 b) A Bi-rétegre vonatkozó spektrum ($d = 0 \text{ mg cm}^{-2}$ -nél felvett spektrumra vonatkoztatott eltérések) 1) 50; 2) 94; 3) 145 mg cm^{-2}

1. táblázat

A visszaszórásnál alkalmazott módszerek összehasonlítása

$$S: \Delta I x (\Delta d)^{-1}; S_e: \Delta I x (\Delta d x I_e)^{-1}; S_b: \Delta I x (\Delta d x I_b)^{-1}$$

Sugárforrás	S (cpm cm ² μg ⁻¹)	S _e (10 ⁴ cm ² μg ⁻¹)	S _b (10 ⁴ cm ² μg ⁻¹)
⁹⁹ Tc, belső	1303,4	6,92	6,92
⁹⁹ Tc, külső	247,6	0,35	14,57
³⁶ Cl, külső	112,7	0,28	8,67
²⁰⁴ Tl, külső	93,6	0,25	7,80

gálandó anyag jelzésére alkalmazott izotóp sugárzásától függően más és más vizsgálati módszerre legyen szükség.

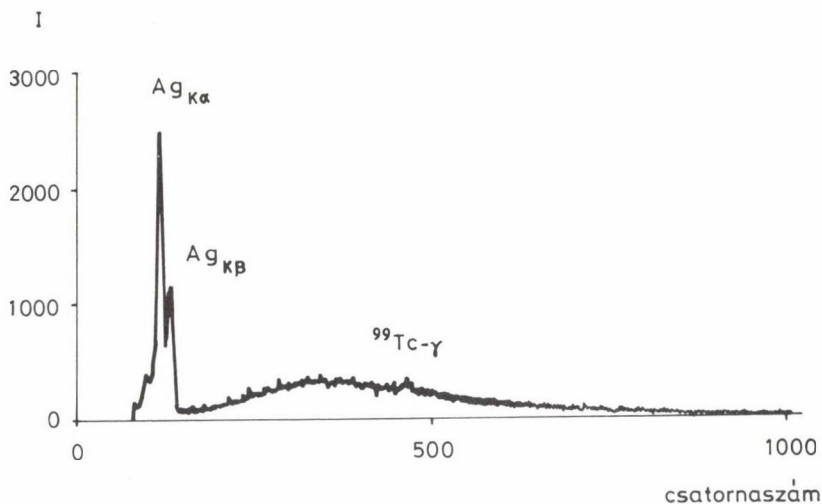
Nagy hátrány viszont, hogy a nyomjelzős technikához képest általában kisebb a módszer érzékenysége, többnyire igen nagy "háttérsugárzás" mellett kell a hasznos jelet meghatározni.

Az előzőekben bemutatott módszerek csak első lépésnek tekinthetők a megkezdett úton. Számos további változat képzelhető el. Egy új változatot jelentene az, ha magába a cella alját képező műanyag fóliába építenénk be a sugárforrást. Ez a változat lényegében az eddig tárgyalt külső és belső sugárforrással működő rendszerek közötti átmenetként fogható fel.

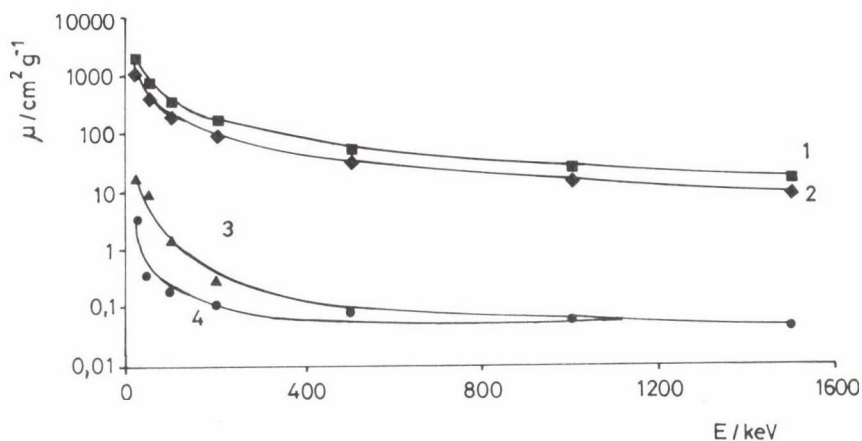
Visszaszórással feltehetően jól lehetne tanulmányozni polimer filmelektrodok esetén a nehézfémionok vándorlását a film és az oldatfázis között a film kitöltése és kisütése közben.

A külső és belső sugárforrást alkalmazó módszer összehasonlítása Bi-réteg képződése és ⁹⁹Tc sugárforrás felhasználása esetén valósítható meg a legkényelmesebben. A különböző sugárforrások és elrendezés esetén meghatározott abszolút és relatív érzékenységeket az 1. táblázatban tüntettük fel. Az abszolút érzékenység a ΔI vs d egyenes meredeksége, de ennek értéke függ a sugárforrás erősségétől (a beeső sugárzás intenzitásától). Ezért különböző sugárforrások összehasonlítása céljából célszerű a kétféle relatív érzékenységet definiálni. Az egyik esetben a beeső sugárzás intenzitásához (S_e), míg a másikban a Bi-réteg képződését megelőző állapotban mért "háttérsugárzás-hoz" (S_b) viszonyítjuk az abszolút érzékenységet.

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy ⁹⁹Tc belső forrás esetén legnagyobb az abszolút érzékenység, de a háttérre vonatkoztatott érzékenység az ugyancsak ⁹⁹Tc-ot alkalmazó külső forrás esetén a legnagyobb.

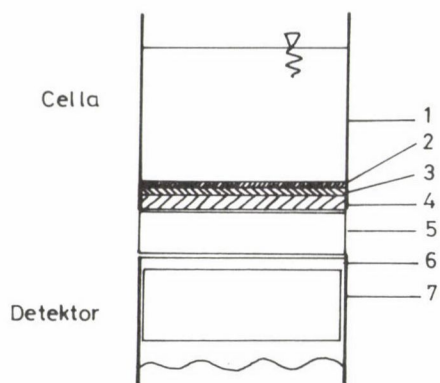


13. ábra. ^{99}Tc β -sugárzása által 0,13 mm vastag Ag-lemezben keltett röntgensugárzás spektruma

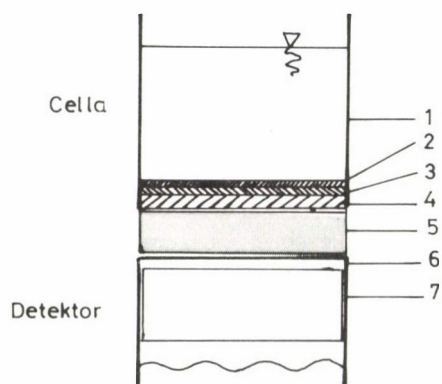


14. ábra. A tömegabszorpciós együttható függése a sugárzás energiájától. 1, 2) β -sugárzás; 3, 4) γ -sugárzás esetén. Abszorbens 1, 3) Al; 2, 4) Ag

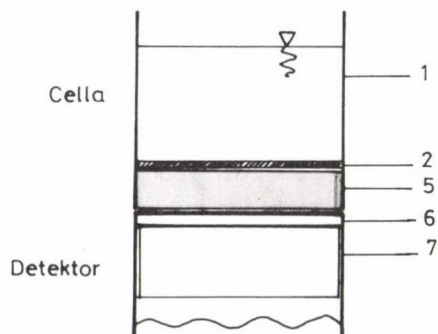
15. ábra. Különböző kísérleti elrendezések esetén a gerjesztett sugárzás forrásai.
 1) Oldatfázis. 2) A jelzett anyagfajtát tartalmazó réteg (adszorpciós vagy leválasztott réteg). 3) Vákuum gőzölt aranyréteg. 4) Műanyagfólia. 5) Légrés (15.a ábra); külső abszorbens (15.b ábra); vastag elektród, illetve hordozó (15.c ábra). 6) A detektor külső borítórétege. 7) A szcintillátor



a



b



c

15. ábra

Korántsem biztos, hogy az eddig vizsgált esetekben a külső sugárforrás alakja, elhelyezkedése és más paraméterei a mérések szempontjából az optimális állapotnak felelnek meg, külön vizsgálat tárgya lehet az optimalizálás, és elképzelhető, hogy a módszer érzékenysége e vizsgálatok eredményeként számottevő mértékben növelhető lesz.

I.2. β -sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás

A radiokémiából jól ismert, hogy a β -sugárzás abszorpciója röntgensugárzás gerjesztésével jár. A fellépő röntgensugárzás eredetét és jellegét tekintve két komponensből állhat.

1. Fékezési röntgensugárzás, amely a β -sugárzás maximális energiájának megfelelő energiaértékig terjedő folytonos energiaspektrumú sugárzás.

2. Karakterisztikus röntgensugárzás, amely az abszorbeáló közegre jellemző egy vagy több jól definiált energiaértékkel jellemezhető sugárzás.

A karakterisztikus röntgensugárzás keletkezésének két oka lehet. Egyrészt a β -sugárzás hatására közvetlenül, másrészt az általa gerjesztett fékezési sugárzás fotonjai által kiváltott fotoeffektus révén keletkezik a karakterisztikus sugárzás. E folyamatok eredményeként — mint ezt a 13. ábra szemlélteti — az elnyelő közegre jellemző spektrumú röntgensugárzás lép fel.

Az a gondolat, javaslat, hogy β -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén ne a β -sugárzást, hanem az általa gerjesztett röntgensugárzást vizsgáljuk, mérjük, elsősorban azzal támasztható alá, hogy a gerjesztett röntgensugárzás tömegabszorpciós együtthatója lényegesen kisebb, mint a gerjesztő β -sugárzásé (14. ábra).

E jelenség figyelembevételével olyan esetekben is jól megvalósítható a nyomjelzős technika alkalmazása, amelyknél pontosan a β -sugárzás mérésével kapcsolatos korlátok miatt ez a módszer szóba sem jöhetett volna.

I.2.1. β -sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás mérésén alapuló elektrokémiai vizsgálati módszer elvi alapjai /16/

Jelen esetben, ugyanúgy, mint a β -visszaszórás esetében, a nyomjelzős technika elektrokémiai alkalmazásából jól ismert cellatípusban fellépő jelenségeket tárgyaljuk.

A 15. ábra szemlélteti a már jól ismert elrendezést, abból kiindulva, hogy a β -sugárzást kibocsátó izotóppal jelzett anyagfajta adszorpciós réteg-

ként vagy több atomból, molekulából álló réteggként helyezkedik el a cella fenekét alkotó aranyozott műanyagfólián.

Ezt az elrendezést tartva szem előtt, β -sugárzás elnyelődése és így röntgensugárzás gerjesztése a következő helyeken játszódik le:

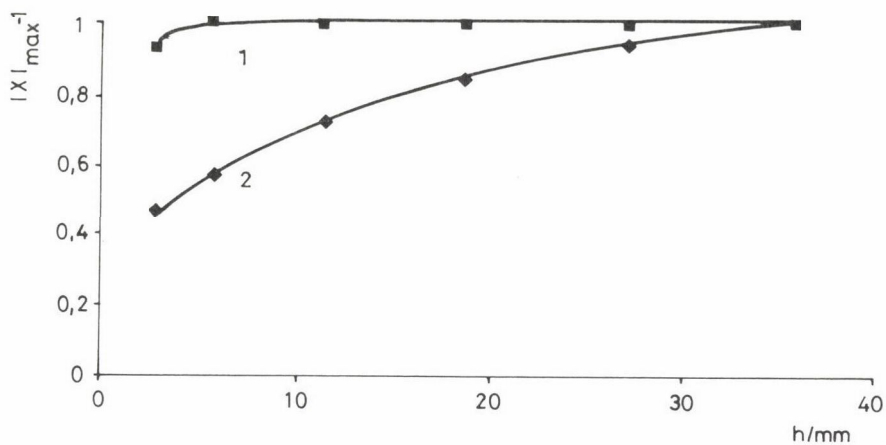
1. a folyadékfázisban (önabszorpció) (I_S^S),
2. magában a vizsgált jelzett rétegben (önabszorpció) (I_X^A),
3. az (arany) hordozórétegben (I_X^M),
4. a műanyagfóliában (I_X^F),
5. a cella és a detektor közötti résben (ez többnyire légrés) (I_X^G),
6. a detektor fényzáró borítórétegében és magában a detektorban (szcintillátorban) (I_X^P).

A 4. és 6. pontban említett hatások elhanyagolhatók. Ugyanez vonatkozik az 5. pontban szereplő résre is, ha csak légrésről van szó. Azt azonban könnyen beláthatjuk, hogy I_X^G hozzájárulása a gerjesztett röntgensugárzáshoz számottevő lesz, ha valamilyen abszorbenst viszünk be a résbe. Mint később látni fogjuk, ez az eljárás méréstechnikai szempontból komoly szerephez juthat.

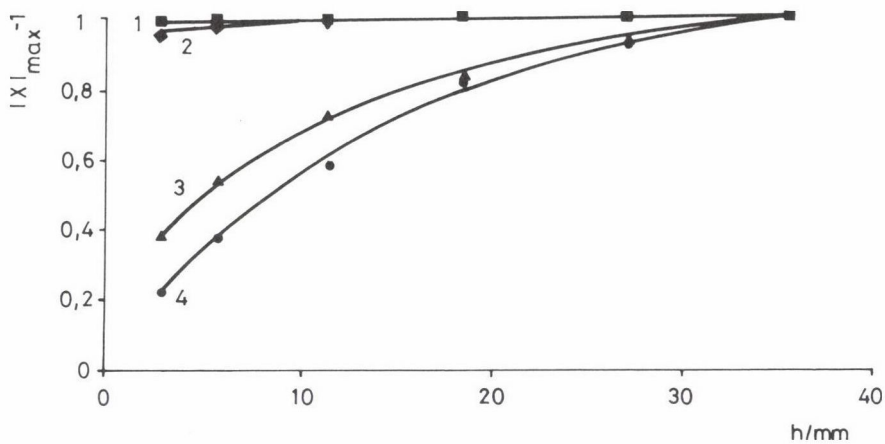
Összefoglalva az elmondottakat megállapítható, hogy egy tiszta β -sugárforrásból kibocsátott sugárzást, mire az a detektorba ér, korántsem tekinthetünk tiszta β -sugárzásnak, és az, hogy valójában mit mérünk, jelentős mértékben a mérésre felhasznált detektor minőségétől és érzékenységétől függ. Ezért a céloknak legjobban megfelelő detektor kiválasztása a méréstechnika egyik fontos eleme.

1.2.2. A detektor kiválasztása

A radiokémiai méréstechnika gyakorlatában — mint köztudott — a β -sugárzás mérésére gyakran az ún. plastik szcintillátorokat, míg γ - és röntgensugárzás vizsgálatára NaI(Tl) kristályokat használnak. Az elektrokémiai alkalmazásokban gyakran használtak és használnak üvegszcintillátort, GM-csővet és proporcionális számlálót. A β -plastik és a NaI(Tl) kristály között a lényeges különbség az, hogy míg a β -plastik (a nagy γ -energiáknál fellépő Compton-szórás következményeitől eltekintve) érzéketlen a γ - vagy röntgensugárzásra, a NaI(Tl) szcintillátor — az energiától függetlenül — érzékeny a β -sugárzásra is. Ezen nincs mit csodálkoznunk, ha a röntgensugárzás előbb tárgyalt gerjesztésére gondolunk. Mindenesetre e két különböző detektorral történő mérés eredményeinek összehasonlítása alapján az indukált röntgensugárzáshoz rendelhető intenzitás könnyen elkülöníthető a β -sugárzástól származótól.



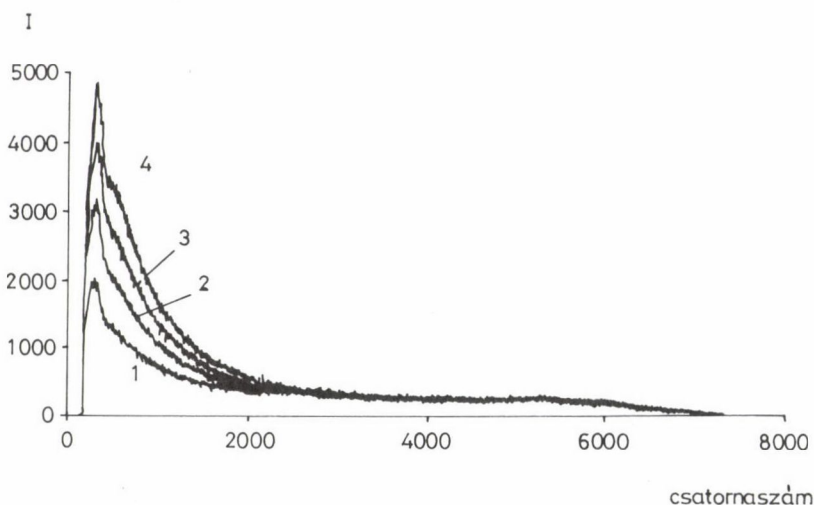
a



b

16. ábra. Az oldatból jövő sugárzás relatív intenzitásának változása az oldatréteg vastagságával.

a) ^{32}P esetén: 1) vastag β -plasztik; 2) vastag NaI(Tl) szcintillátor. b) ^{99}Tc esetén: 1) vékony β -plasztik; 2) vastag β -plasztik; 3) vékony NaI(Tl); 4) vastag NaI(Tl) szcintillátor



17. ábra. Az oldatrétegből származó sugárzás energiaspektrumának változása az oldatréteg vastagságával ^{32}P izotóp esetén. 1) 2,9; 2) 10; 3) 18,6; 4) 35,7 mm

A 16.a és 16.b ábrán az oldatrétegből jövő β - és γ -sugárzás intenzitásának változását az oldatréteg vastagságának függvényében mutatjuk be ^{32}P és ^{99}Tc jelzés esetén. (Az összehasonlítás relatív skálán történik; a 35 mm vastagságnál mért intenzitást tekintettük 1-nek. Természetesen az oldat fajlagos aktivitása állandó.)

A jól ismert elméleti elvárásoknak megfelelően β -plasztik detektor esetén 2 mm felett a sugárzás intenzitása már nem változik a vastagsággal (önabszorpció). Ezzel szemben NaI(Tl) detektort alkalmazva a sugárzás intenzitása folyamatosan nő a rétegvastagsággal. (Egyébként figyelemre méltó, hogy a görbék alakja nagyjából független a sugárzás energiájától, hisz $E_{\text{max}} = 1,71 \text{ MeV } ^{32}\text{P}$; $E_{\text{max}} = 0,29 \text{ MeV } ^{99}\text{Tc}$.)

Ugyanakkor a 16.b ábrából az is következik, hogy a NaI(Tl) szcintillátor és az azt tartalmazó Al-tok vastagsága nem befolyásolja számottevően a mérési eredményeket, azaz I_x^{P} gyakorlatilag elhanyagolható.

Az oldatréteg vastagságának növekedésével nemcsak a detektorba érkező sugárzás intenzitása, hanem annak spektruma is változik, mint azt a 17. ábra szemlélteti. Az ábrából kitűnik, hogy a sugárzás a kis energiájú komponensekre nézve gazdag, és e komponensek viszonylagos szerepe a rétegvastagság növekedésével egyre jelentősebbé válik. Ugyanakkor a spektrum nagyobb energiákhoz tartozó része lényegében független a rétegvastagságtól. Ez a visel-

2. táblázat

β -sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás összetevői
különböző kísérleti elrendezések esetén

Intenzitás	Elrendezés					
	15/a ábra		15/b ábra		15/c ábra	
	A	B	A	B	A	B
$I_{X,S}$	+	+	+	+	+	+
$I_{X,A}^*$	-	-	-	-	-	-
$I_{X,A}^{**}$	+	-	+	-	+	-
$I_{X,M}$	+	-	+	-	0	0
$I_{X,F}$	+	-	+	-	0	0
$I_{X,G}$	+	-	+	+	+	+
$I_{X,P}$	+	+	-	-	-	-

A: β -sugárzó izotópok kis $E_{\beta,max}$ értékkel (pl. ^{63}Ni)

B: más β -sugárzó nuklidok

Feltétel: a külső abszorbens (15/b) vagy a hordozó (15/c) vastagsága akkora, hogy a β -sugárzás teljesen elnyelődik.

*: monoréteg

** : vékony réteg

+: jelentős

-: elhanyagolható

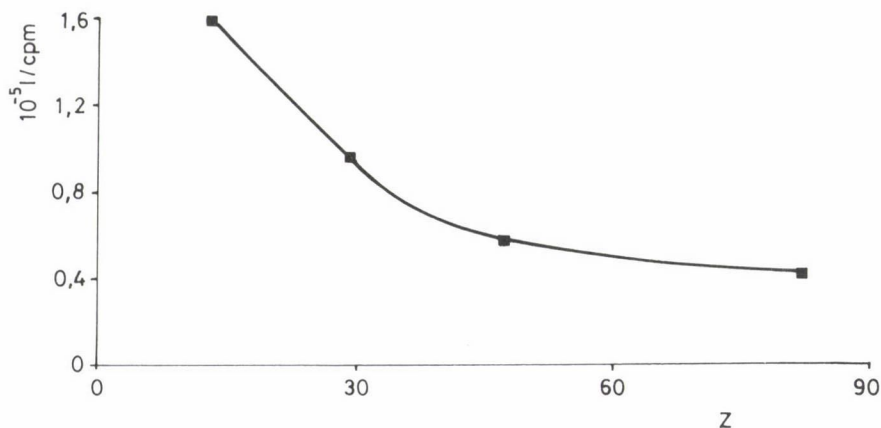
0: nincs hozzájárulás a teljes intenzitáshoz

kedés a β -sugárzásra jellemző, így e szakaszt a β -részecskéknek, illetve azok közvetlen mérésének kell tulajdonítanunk.

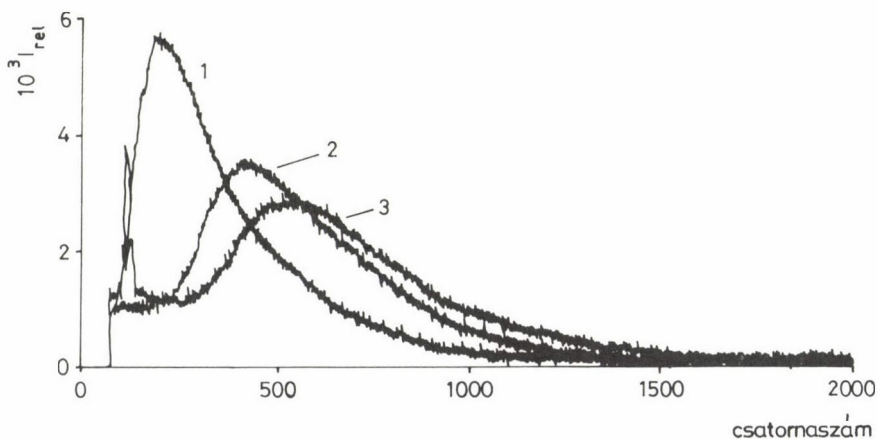
A NaI(Tl) detektorral mért sugárzás alkotóelemeiről a 2. táblázatban nyújtunk áttekintést. A táblázat adataiból kiviláglik, hogy a detektor és a cella közötti részből származó sugárzás számottevő mértékben járulhat hozzá a teljes sugárzási intenzitáshoz. Ezért az $I_{X,G}$ nagyságát befolyásoló tényezők szisztematikus vizsgálata fontosnak tűnik. E tényezők közül hármat veszünk szemügyre.

a) A β -sugárzás maximális energiája ($E_{\beta,max}$). Minél nagyobb $E_{\beta,max}$, annál nagyobb a fékezési sugárzás maximális energiája, így az is fennáll, hogy minél nagyobb a β -sugárzás maximális energiája, annál kisebb lesz a gerjesztett röntgensugárzás abszorpciója magában az abszorbensben.

b) A detektorba érkező röntgensugárzás intenzitása, spektruma, adott β -sugárforrás esetén, jelentős mértékben függ a detektor és a cella között elhelyezett abszorbenstől (18. és 19. ábra). Mint ez a 19. ábrából kitűnik,



18. ábra. A röntgensugárzás mért intenzitásának függése az abszorbens rendszámától adott rétegvastagság esetén ($0,55 \text{ g cm}^{-2}$) (^{36}Cl)

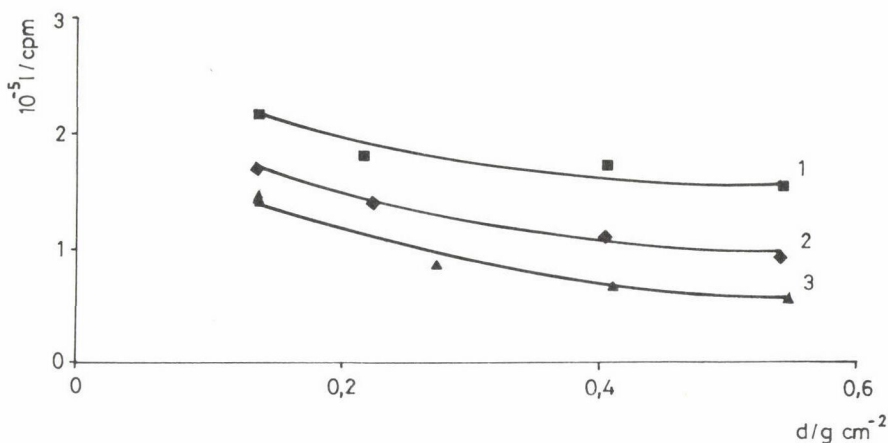


19. ábra. ^{36}Cl β -sugárzása által gerjesztett röntgensugárzás spektruma Al (1), Cu (2) és Ag (3) abszorbens esetén ($d = 0,55 \text{ g cm}^{-2}$)

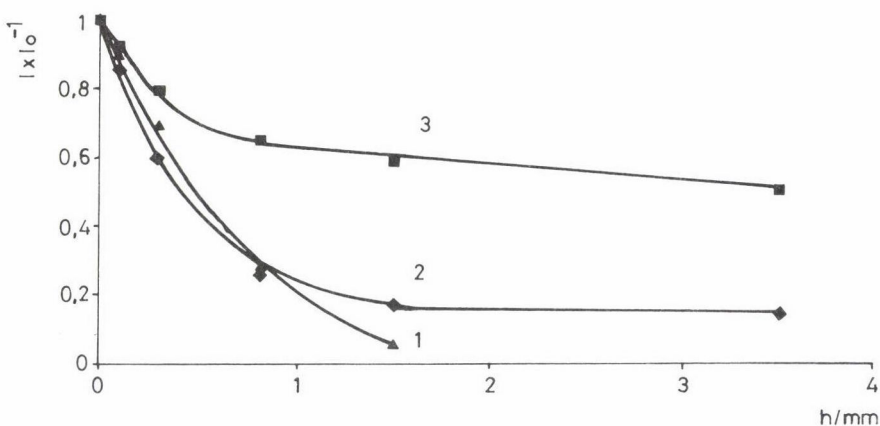
a röntgensugárzás spektrumának maximuma az elnyelő közeg rendszámának növekedésével a nagyobb energiák felé tolódik el.

c) Az abszorbens vastagságának szerepe. A 20. és 21. ábra szemlélteti, hogy miként változik a röntgensugárzás intenzitása az abszorbens rétegvastagságával.

Az oldatból származó sugárzás ($I_x^S + I^S$) és a felületről (felületi rétegből) kiinduló sugárzás ($I_x^A + I^A$) elnyelésének mértéke, jellege között



20. ábra. ^{36}Cl β -sugárzása által gerjesztett röntgensugárzás intenzitásának változása különböző abszorbensek esetén. 1) Al; 2) Cu; 3) Ag



21. ábra. β - és röntgensugárzás elnyelődése alumíniumban.
 1) Az oldat β -sugárzása. 2) A felületi rétegből származó β - és röntgensugárzás.
 3) Az oldatból származó β - és röntgensugárzás

különbösg mutatkozik. Az oldatból származó sugárzás kisebb "látszólagos abszorpciós együtthatója" az oldatfázisban gerjesztett röntgensugárzás szerepének tudható be. Ha a $d = 0$ rétegvastagságra vonatkoztatott relatív értékekkel jellemezzük a rétegvastagság befolyását (3. táblázat), akkor egyértelműen kitűnik az elnyelő közeg rendszámának előzőekben már említett szerepe. (A jelenség lényegében a b) pontban tárgyalt spektrumeltolódással magyarázható.

3. táblázat

 I_{rel}^S és I_{rel}^A függése a rendszámtól (Z)

Abszorbens (Z)		I_{rel}^S	I_{rel}^A	$I_{\text{rel}}^{Ax(I_{\text{rel}}^S)^{-1}}$
Al	13	0,566	0,159	0,281
Ag	47	0,241	0,135	0,560
Pb	82	0,180	0,133	0,739

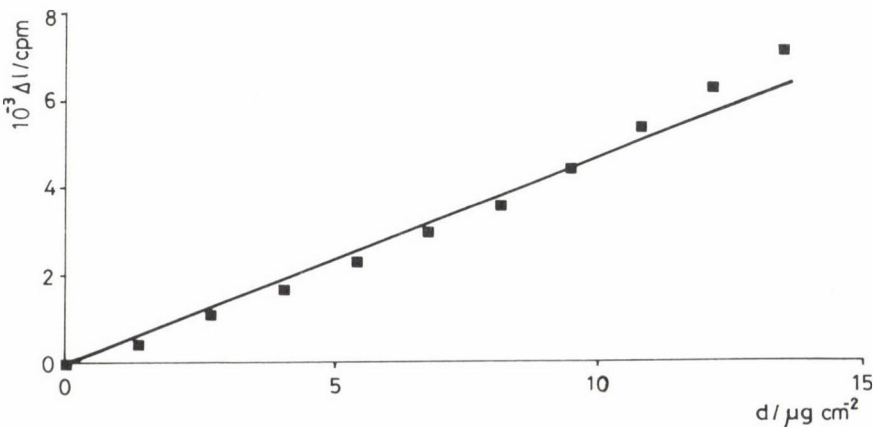
(d = 0,55 g cm⁻²)

I.2.3. Példák az elektrokémiai alkalmazásra

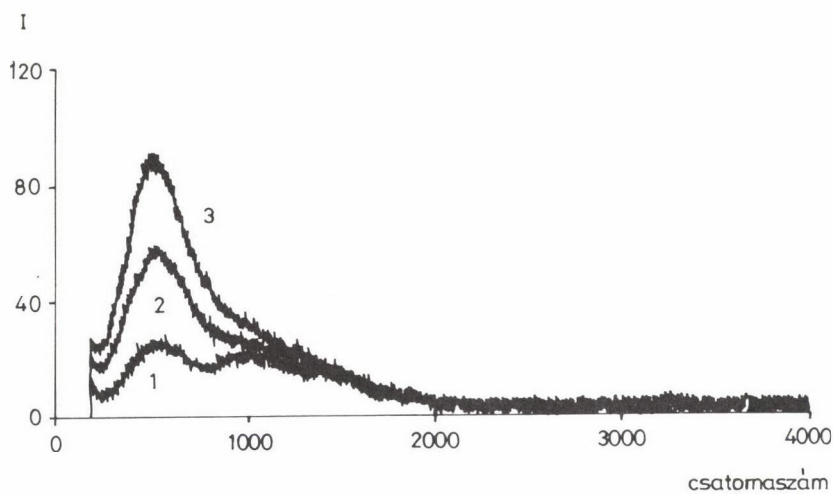
I.2.3.1. Nikkelréteg elektrokémiai leválasztása és oldódása

Az igen "lágyszárú" β -sugarakat kibocsátó ^{63}Ni ($E_{\beta, \text{max}} = 0,067$) izotóp nyomjelzőként való felhasználása a Ni^{2+}/Ni rendszer sajátosságainak vizsgálatára az ún. "vékonyréteg-módszer" alkalmazásával komoly nehézségekbe ütközik, mivel ez az igen "lágyszárú" sugárzás a vákuumgőzölt aranyrétegben, a műanyagfóliában, a légrésben és a detektor fényzáró rétegében gyakorlatilag teljesen elnyelődhet.

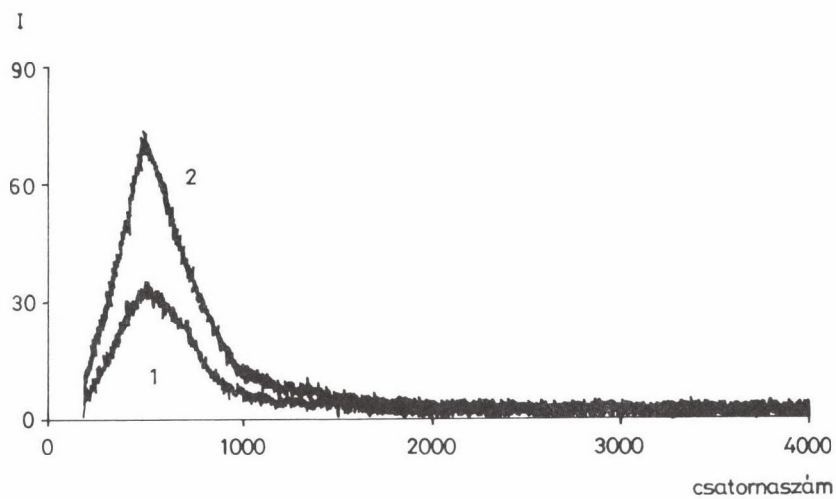
Összhangban az előzőekben elmondottakkal, ez a nehézség úgy hidalható át, ha lemondunk a β -sugárzás közvetlen méréséről, és az általa gerjesztett



22. ábra. A röntgensugárzás intenzitásának változása Ni-réteg elektrokémiai leválasztása közben

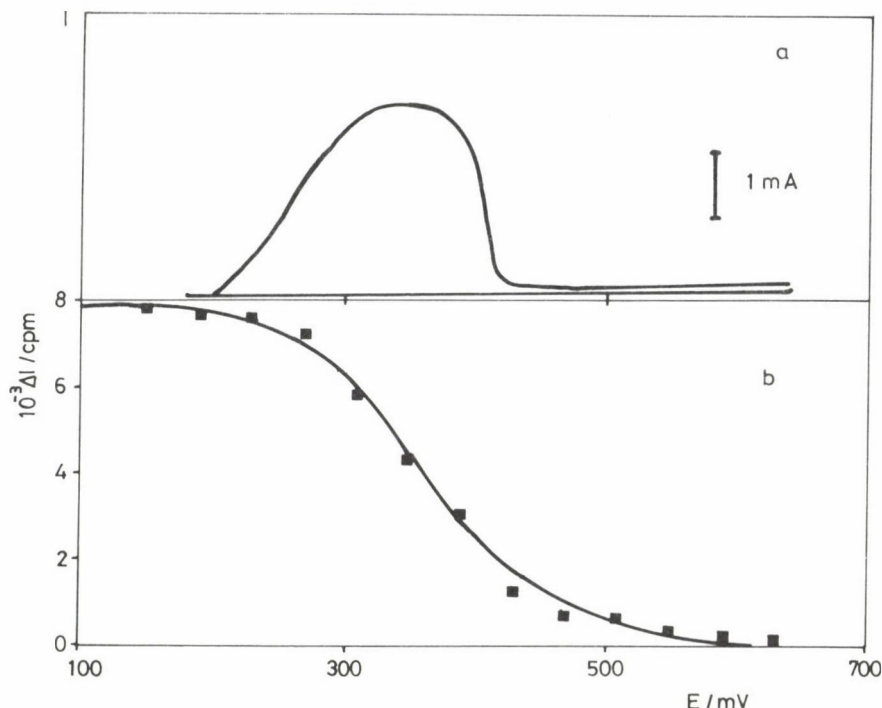


a



b

23. ábra. A sugárzás energiaspektrumának változása Ni elektrokémiai leválasztása során.
a) 1) $d = 0$; 2) 8; 3) $14 \mu\text{g cm}^{-2}$. b) A spektrumok a háttér levonása után 1) 8; 2) $14 \mu\text{g cm}^{-2}$



24. ábra. Ni-réteg voltammetriás és voltradiometriás vizsgálata 0,01 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban (futtatási sebesség 0,67 mV s⁻¹). a) Voltammetriás, b) voltradiometriás görbe

röntgensugárzás intenzitásának vizsgálatából következtetünk a fém/elektrolit-határfelületen Ni részvételével lejátszódó folyamatokra.

A módszer alkalmazhatóságának ellenőrzésére vékony nikkelrétegek elektrokémiai leválasztásának tanulmányozása tűnt a legegyszerűbb eljárásnak.

A 22. ábrán a mért sugárzási intenzitást a leválasztott nikkelréteg vastagságának függvényében tüntettük fel. A gerjesztett röntgensugárzás spektrumának alakja függ a leválasztott réteg vastagságától, mint azt a 23.a—b ábrák szemléltetik. Az 500-as csatornaszám tájékán ($E \approx 10$ keV) megjelenő széles csúcsok feltehetően a leválasztott nikkel K elektronhéjának és/vagy a vákuumgőzölt aranyrétegben az arany L elektronhéjának gerjesztéséhez rendelhetők ($E_{K\beta}^{Ni} = 8,3$ keV, $E_{K\alpha}^{Ni} = 7,53$ keV, $E_{L\gamma}^{Au} = 13,4$ keV, $E_{L\beta}^{Au} = 11,53$ keV és $E_{L\alpha}^{Au} = 9,7$ keV) /19/. Természetesen nemcsak a Ni leválasztása, hanem a képződött réteg anódos oldódása is jól követhető a gerjesztett röntgensugárzás mérésével (24.a és 24b. ábra; a két görbe közötti különbség feltehetően a képződött Ni²⁺-ionok viszonylag lassú transzportjának tulajdonítható).

A rendelkezésre álló adatok alapján az alkalmazott módszer érzékenységét és a felületre leválasztott nikkell mennyiségére vonatkozó érzékelési küszöböt is meg tudjuk adni. (Az érzékenység (S) $8,8 \times 10^8$ cpm $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ és a nikkell kimutathatósági határa $0,12 \text{ ug cm}^{-2}$ ($= 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) és $0,09 \text{ ug cm}^{-2}$, ha az első 825 csatornát vesszük figyelembe.)

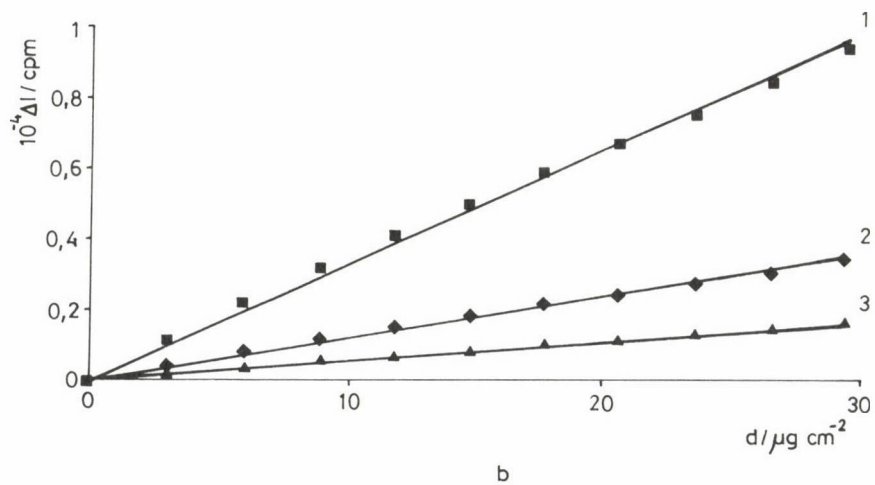
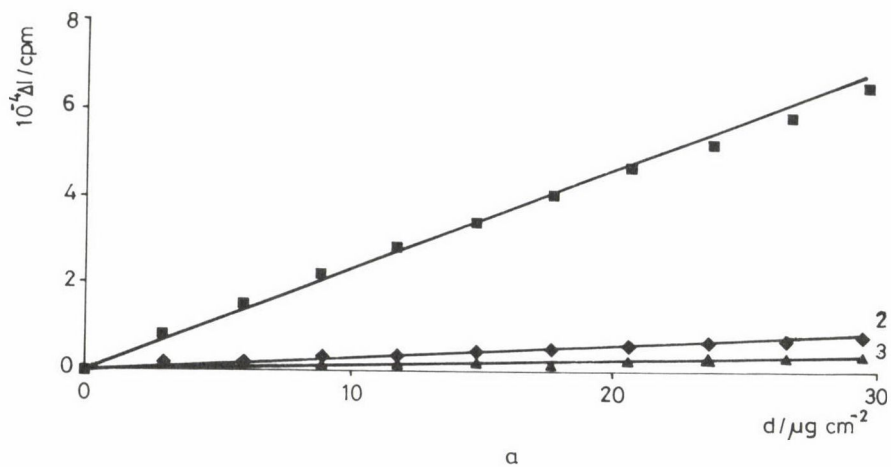
I.2.3.2. ^{99}Tc elektrokémiai leválasztása

Mint azt a β -visszaszórás vizsgálata kapcsán láthattuk, ^{99}Tc leválasztása, a képződött rétegek oldódásának tanulmányozása a vékonyréteg-módszerrel nem jelent különösebb akadályt. Nehézségekkel akkor kell számolnunk, ha valamilyen oknál fogva a hordozó, amelyre a leválasztás történik, nem elég vékony, vagy olyan rendszerben kell dolgoznunk, amelynél a detektor és a hordozó közé valamilyen válaszfal kerül. Ilyen esetekben nem sok esélyünk lehet a β -sugárzás közvetlen mérésére, és így ismét a gerjesztett röntgensugárzás vizsgálatához kell folyamodnunk.

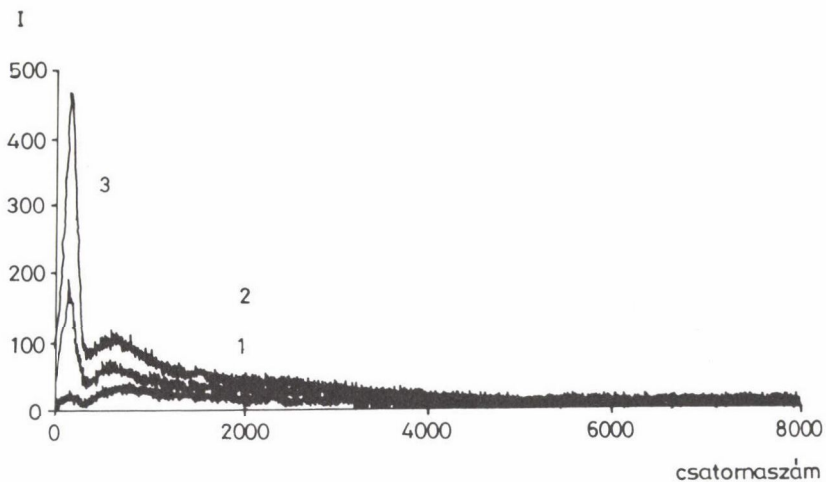
A vastag hordozó vagy válaszfal hatását, szerepét legegyszerűbben úgy tanulmányozhatjuk, hogy a β -sugárzás mérésére alkalmas elrendezés esetében a detektor és a cella alja közötti légrésbe különböző anyagi minőségű és vastagságú elnyelő lemezeket viszünk be.

A 25.a és 25.b ábrákon a röntgensugárzás intenzitása és a leválasztott ^{99}Tc mennyisége közötti összefüggést adtuk meg különböző vastagságú Cu- és Ag-lemezek alkalmazása esetén. A lemezek vastagságát úgy választottuk meg, hogy a β -sugárzás úgyszólván teljesen elnyelődjék bennük. Ha az alkalmazott abszorbensben karakterisztikus röntgensugárzás is felléphet, akkor a Tc leválasztása valamelyik karakterisztikus csúcshoz tartozó intenzitás változásának mérésével is követhető. A 26. és 27. ábrákon láthatjuk a két különböző elnyelő közegben gerjesztett sugárzás spektrumát. Mindkét esetben a karakterisztikus csúcsoknak megfelelő szakaszokat találhatunk a spektrumban ($E_{K\alpha}^{\text{Cu}} = 8,0 \text{ keV}$, $E_{K\beta}^{\text{Cu}} = 8,9 \text{ keV}$, $E_{K\alpha}^{\text{Ag}} = 22,1 \text{ keV}$, $E_{K\beta}^{\text{Ag}} = 25,2 \text{ keV}$).

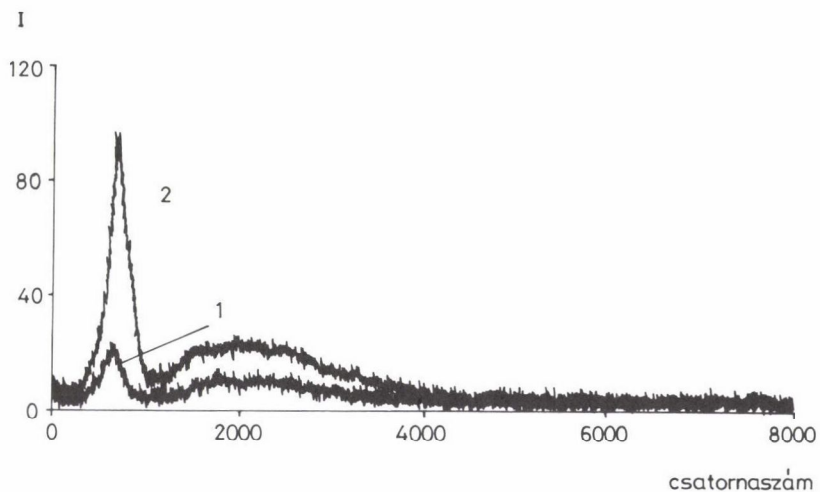
Mivel a gerjesztett sugárzás maga is elnyelődik a gerjesztő közegben, annak vastagságának növelésével a mérés érzékenysége is csökken. A különböző elnyelő (gerjesztő) közegekben azonban a saját karakterisztikus sugárzásokra vonatkozó abszorpciós együtthatók is nagyon különbözhetnek egymástól, így a vastagsággal különböző módon változik az érzékenység is. (Rézben: $\mu_{K\alpha}^{\text{Cu}} = 54,6 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$, $\mu_{K\beta}^{\text{Cu}} = 41,8 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$. Ezüstben: $\mu_{K\alpha}^{\text{Ag}} = 15,1 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$, $\mu_{K\beta}^{\text{Ag}} = 10,1 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$.)



25. ábra. A röntgensugárzás intenzitásának változása ^{99}Tc leválasztása során.
 a) Cu abszorbens 1) 35; 2) 165; 3) 450 μm . b) Ag abszorbens a) 130; 2) 260; 3) 520 μm



26. ábra. Az energiaspektrum változás ^{99}Tc elektrokémiai leválasztása közben, ha a β -sugárzás elnyelése $35\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú rézlemezem következik be



27. ábra. Az energiaspektrum változása ^{99}Tc elektrokémiai leválasztása közben, ha a β -sugárzás elnyelése $130\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú Ag-lemezben következik be. 1) $d = 0$; 2) $30\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$

I.2.3.3. Néhány következtetés

A kísérleti eredmények egyértelműen tanúsítják, hogy a β -sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás vizsgálatára, mérésére támaszkodva lehet nyomjelzős módszert kialakítani olyan esetekben is, amelyekben a szokásos eljárások nem bizonyultak célravezetőnek. Fontos megállapítás az is, hogy a karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztése esetén — ha a gerjesztő réteg nem túlságosan vastag — érzékenyen és szelektíven lehet a β -sugárforrás, azaz az elektrolit/fém-határfelületen kialakuló réteg változásait nyomon követni.

II. Másodlagos jelenségek γ -, valamint γ - és β -sugárzó izotópok alkalmazása esetén

A radioaktív nyomjelzős technika elektrokémiai alkalmazását tárgyaló irodalmat tanulmányozva megállapíthatjuk, hogy elég gyakran használnak nyomjelzésre γ -, illetve γ - és β -sugárzó izotópokat is. Az előzőekben láthattuk, hogy milyen másodlagos jelenségekkel kell számolnunk tiszta β -sugárzás esetén. A következőkben azt vesszük szemügyre, hogy mennyiben kell módosítanunk a nyomjelzős mérések közvetlen kísérleti eredményeinek értékelésével kapcsolatos eddigi szemléletünket, ha a γ -sugárzás elnyelését kísérő másodlagos jelenségeket is figyelembe kívánjuk venni.

II.1. γ -fotonok által keltett másodlagos jelenségek

A γ -sugárzás és anyag kölcsönhatásának három alapvető elemi folyamatát ismerjük.

1. Fotoeffektus, mely a kisenergiájú ($E < 0,2$ MeV) fotonok esetében jelentős.

2. Compton-szórás.

3. Pároképződés.

A radioaktív nyomjelzős technikában alkalmazott izotópok esetében többnyire csak az első két folyamatot kell figyelembe vennünk.

Az említett két effektus révén nemcsak a γ - (és röntgen-) sugárzás spektruma változik meg, hanem az eredeti γ -sugárzás elnyelődése során a körülményektől függően elektronsugárzás lép fel, amely ugyancsak a körülményektől és az alkalmazott detektor sajátságaitól függően kisebb-nagyobb mértékben a mért teljes sugárzási intenzitás alkotórésze lehet.

Nyilvánvaló, hogy abban az esetben, ha ezzel a tényezővel számolnunk kell, rendkívül óvatosan kell eljárunk a mérési eredmények értékelésénél. Különösen nagy figyelmet kell szentelnünk a γ -sugárzás által keltett elektrosugárzás szerepének akkor, ha γ -sugárzás mellett mért β -sugárzás intenzitásából kívánunk következtetéseket levonni.

A továbbiakban két érdekes példán illusztráljuk, hogy fenti megfontolásaink alkalmazása milyen, a méréstechnika szempontjából rendkívül fontos következményekkel járnak.

II.2. A ^{125}I izotóp alkalmazása nyomjelzős elektroszorpciós vizsgálatokra. (Egy téves módszer bírálata)

Az elmúlt három évtizedben — mint erről már szó volt — az elektrokémiában jelentős szerephez jutottak a radioaktív nyomjelzős vizsgálatok. E vizsgálatokhoz természetesen fontos előfeltétel a megfelelő izotóp kiválasztása, és a kiválasztott izotóp által kibocsátott sugárzás intenzitásának mérésére alkalmas mérőberendezés kialakítása.

A mérési eredmények helyes értékelése szempontjából nélkülözhetetlen, hogy tisztában legyünk:

1. Milyen sugárzással, pontosabban milyen összetételű sugárzással kell számolnunk adott elrendezés esetén.
2. Az adott sugárzás mely összetevőire érzékeny az alkalmazott mérési módszer.

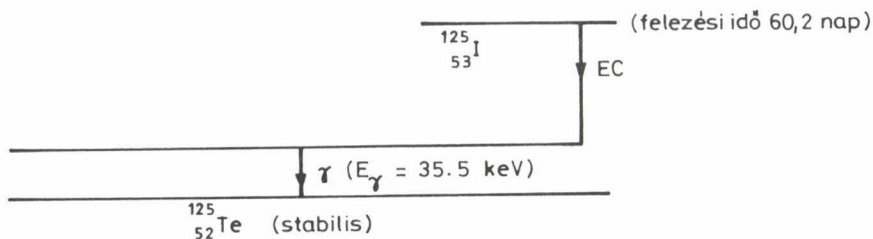
Sajnos e két fontos tényező szerepének szisztematikus elemzésére többnyire nem vállalkoznak az elektrokémikus szerzők, és így előfordulhat, hogy mérési eredményeikből olyan következtetéseket vonnak le, amelyek rendkívül távol esnek a realitástól.

Ennek a téves útnak egyik legszembetűnőbb példáját J. O'M. Bockris és munkatársainak a ^{125}I -tel jelzett jodidionok adszorpciójával kapcsolatos eredményei testesítik meg.

Kimutattuk [17/], hogy a szóban forgó munkában a mérések értékelése úgy történt, hogy a szerzők nem tisztázták, hogy

1. milyen sugárzást vizsgálnak, milyen komponensekből áll a vizsgált sugárzás.
2. Az alkalmazott detektorral a teljes sugárzás mely komponenseinek intenzitását mérik.

E két hibaforrást elemezzük a továbbiakban.



28. ábra. A ^{125}I bomlási sémája

1. A szerzők szerint ^{125}I izotóp β - és γ -sugárzást bocsát ki egyidejűleg. Ez nem felel meg a valóságnak, sőt egy olyan állítás, hogy a ^{125}I β -sugárzó egyszerűen fizikai képtelenség. (β -bomlás esetén ^{125}Xe volna a ^{125}I leányeleme, ezzel szemben az előbbi az utóbbi anyaeleme. Az elektronbefogással lejátszódó bomlás sémáját a 28. ábrán tüntettük fel.) A ^{125}I által kibocsátott, meglehetősen összetett sugárzásról a 4. és 5. táblázat nyújt áttekintést.

4. táblázat

^{125}I izotóp sugárzásának elektronsugárzás komponensei

Valószínűség/bomlás	Energia (keV)
1,561000	3,190
0,778800	3,678
0,196910	22,700
0,122660	30,553
0,024662	34,486
0,008112	35,324

5. táblázat

^{125}I izotóp sugárzásának γ - és röntgenkomponensei

Valószínűség/bomlás	Energia (keV)
0,154380	3,770
0,392330	27,202
0,731960	27,472
0,254090	31,000
0,064900	35,492

2. A szerzők szerint a ^{125}I állítólagos β - és γ -sugárzásának intenzitását jól elkülöníthetően lehet mérni.

Az előzőekből kitűnt, hogy β -sugárzásról ugyan nem lehet szó, de számolnunk kell a γ -sugárzás által gerjesztett elektronsugárzással.

Ha fel is tételezzük, hogy az idézett szerzők az elektronsugárzást mérik β -sugárzásként, akkor sem szabad megfeledkezni arról, hogy a monoenergetikus elektronsugárzás abszorpciójára nem lehetnek igazak a β -sugárzás abszorpciójára vonatkozó törvények. Ez azt jelenti, hogy a szerzők által alkalmazott értékelési mód jogosultsága megkérdőjelezhető, mert — mint az irodalomban kialakult vitából kitűnik /18/ — ők eredeti álláspontjuk némi módosítása ellenére ragaszkodnak ahhoz, hogy a monoenergetikus elektronok és a széles energiasávval jellemezhető β -sugárzás abszorpciója ugyanazzal az összefüggéssel írható le. Emellett arra sem fordítanak figyelmet, hogy a monoenergetikus elektronok által keltett fékezési és karakterisztikus sugárzásra az általuk alkalmazott detektor — üvegszcintillátor — érzékeny, és így bizonytalan, hogy mekkora tulajdonképpen az elektronsugárzás intenzitása.

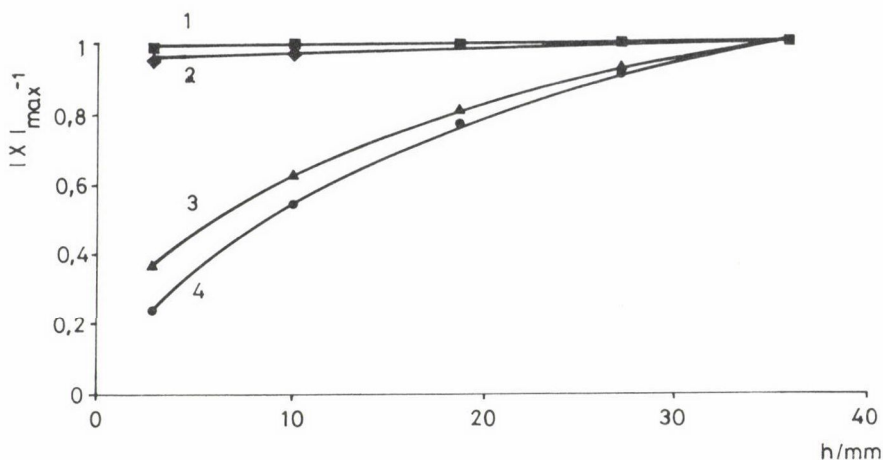
Mindezek alapján megállapítható, hogy a mért sugárzás intenzitásából tiszta elméleti közelítéssel a rendszer bonyolultsága miatt nincs mód a szorpciós adatok kiszámítására, hanem megfelelően választott vonatkoztatási rendszer alkalmazásával empirikusan kell megoldanunk a feladatot. Erre a kérdésre a későbbiekben még visszatérünk.

II.3. β -sugárzás mérése γ -sugárzás mellett. (Nyomjelzés ^{60}Co -tal)

Az előzőekből kitűnt, hogy amennyiben β -sugárzás mellett γ - vagy röntgensugárzással is kell számolnunk, akkor a β -sugárzás intenzitásának mérésekor elkerülhetetlenül a γ -, illetve röntgensugárzás által keltett elektronok hatását is érzékeljük. Különösen jelentős szerephez juthat a jelenség azokban az esetekben, amikor a nyomjelzésre használt nuklid eleve egyidejűleg β - és γ -sugarakat bocsát ki. Ez a helyzet a gyakorlati szorpciós vizsgálatok szempontjából fontos ^{60}Co -izotóp esetében. (A ^{60}Co atomerőművek primer köreiben lényeges kontaminációs forrás!)

A már tárgyalt kísérleti elrendezés (15. ábra), valamint β -plasztik szcintillátor alkalmazása esetén a ^{60}Co -nal jelzett oldat és adszorpciós fázisból érkező sugárzás intenzitását (I_γ) az alábbi összefüggéssel adhatjuk meg:

$$I_t = I_\beta^{\text{old}} + I_\beta^{\text{adsz}} + \sum I_e^i$$



29. ábra. A ^{99}Tc -mal (1, 2) és ^{60}Co -nal (3, 4) jelzett oldatból származó sugárzás relatív intenzitásának változása az oldatréteg vastagságának függvényében különböző vastagságú β -plasztik szcintillátor használata esetén.

1., 3) 0,5 mm vastag β -plasztik szcintillátor; 2., 4) 5 mm vastag β -plasztik szcintillátor

amelyben β index a β -sugárzásra, e index a γ -sugárzás által indukált elektronsugárzásra vonatkozik. Az i index, ugyanúgy, mint I.2.1. fejezetben rendre S, A, M, F, G és P ugyanazzal a jelentéssel, mint az idézett fejezetben.

Gyakorlati okokból e tényezők közül csak az I_e^P és I_e^S komponensek szerepét vizsgáljuk a továbbiakban.

II.3.1. Az oldatréteg vastagságának szerepe (I_e^S)

Mivel a ^{60}Co nagyenergiájú γ -sugárzást emittál, nem elhanyagolható azon elektronok száma és energiája, amelyet az oldatfázisból kivált. A 29. ábra adott fajlagos aktivitás esetén mutatja a ^{60}Co -ot és ^{99}Tc -ot ($E_{\beta, \max} = 0,292$ MeV) tartalmazó oldatokból származó, β -plasztik detektorral mért sugárzás intenzitását az oldat vastagságának függvényében. Míg a ^{99}Tc (lévén tiszta β -sugárzó) a β -sugárzás abszorpciós tulajdonságaira érvényesnek talált összefüggésekkel jól egyező már viszonylag kis rétegvastagságnál határértéket elérő függvényt eredményez, addig a ^{60}Co -hoz rendelhető sugárzás intenzitása az oldat vastagságának növelésével folyamatosan növekedik, annak ellenére, hogy a ^{60}Co β -sugárzásának $E_{\beta, \max}$ értéke majdnem megegyezik a ^{99}Tc -ével. Nyilvánvaló, hogy ez a jelenség csak arra vezethető vissza, hogy a γ -fotonok által keltett elektronok egy része eljut a detektorba.

II.3.2. A szcintillátor vastagságának szerepe (I_e^P)

A szcintillátorban mind az oldatból jövő, mind az adszorbeált fázisból származó γ -fotonok kelhetnek elektronokat.

A 30.a--b ábrák az adszorbeált ^{60}Co -tal, illetve ^{99}Tc -mal jelzett adszorpciós rétegből, míg a 31.a--b ábrák ugyanezen izotópokat tartalmazó oldatból származó sugárzás energiaspektrumát mutatják két különböző vastagságú β -plasztik szcintillátor esetén. A bemutatott ábrák alapján nyilvánvaló, hogy a vékony szcintillátor használata célszerű, hiszen ebben az esetben az I_e^P intenzitás kisebb. Ugyanakkor az is egyértelműen látszik, hogy energiadiszkriminációra még a vékony szcintillátor alkalmazása esetén is szükség van a nagyobb energiájú Compton-elektronok kiszűrése végett.

Az optimális energiadiszkrimináció meghatározásához érdemes összehasonlítani az adszorbeált, illetve oldatfázisból jövő sugárzás normált spektrumát és azok különbségét.

II.4. A mérési eredmények értékelése

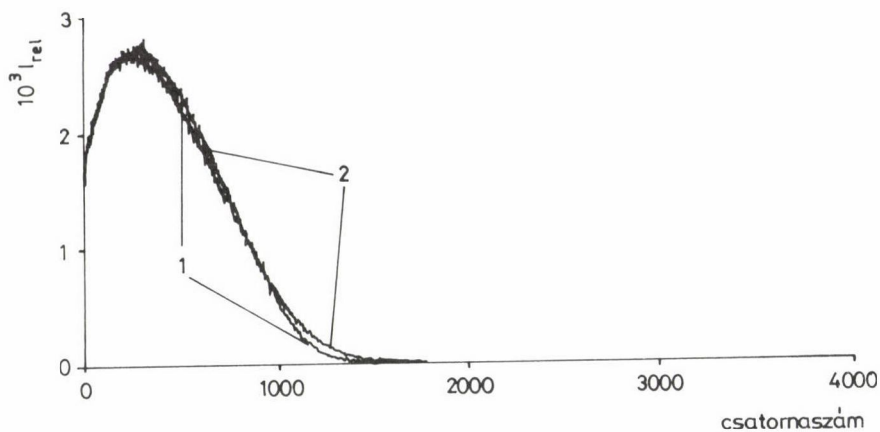
Mind a ^{125}I , mind ^{60}Co esetében láttuk, hogy a másodlagos effektusok számottevően befolyásolják mérési eredményeinket, ha a β -sugárzás vizsgálatát tűzzük ki célul. Természetesen ugyanez vonatkozik a γ -, illetve a röntgensugárzás mérésére is, hiszen láttuk az I.2. fejezetben, hogy β -sugárzás által gerjesztett röntgensugárzás módosíthatja a fotonsugárzás spektrumát.

Így a mérési eredmények értékelésével kapcsolatos megfontolásainkban a továbbiakban is csak a β -sugárzást módosító tényezőkkel foglalkozunk, de ne tévesszük szem elől, hogy hasonló megfontolásokra van szükség, ha a γ -sugárzás mérésére vállalkozunk.

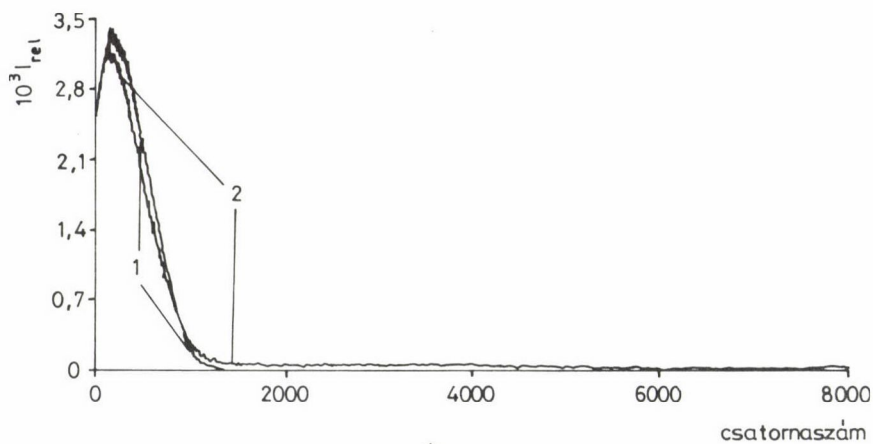
A szokásos elméleti úton tiszta sugárfajták feltételezésével levezetett összefüggések helyett az előzőekben tárgyalt okok miatt empirikus eljárást kell alkalmazni az eredmények értékelésére.

A lehetséges eljárások közül illusztrációként csak egyet mutatunk be. Az eljárás alapja az, hogy ismert mennyiségű nyomjelzett anyaggal réteget képezünk az elektród felületén, majd ugyanezt a mennyiséget beoldjuk az oldatfázisba, és mindkét esetben mérjük a sugárzási intenzitását (E_0 és I_1). Ezekből az adatokból meghatározott K_0 és K_1 konstansokat felhasználva az adszorbeált mennyiségre (Γ) a

$$\Gamma = \frac{1 - K_1 n_0}{\gamma q (K_0 - K_1)}$$



a

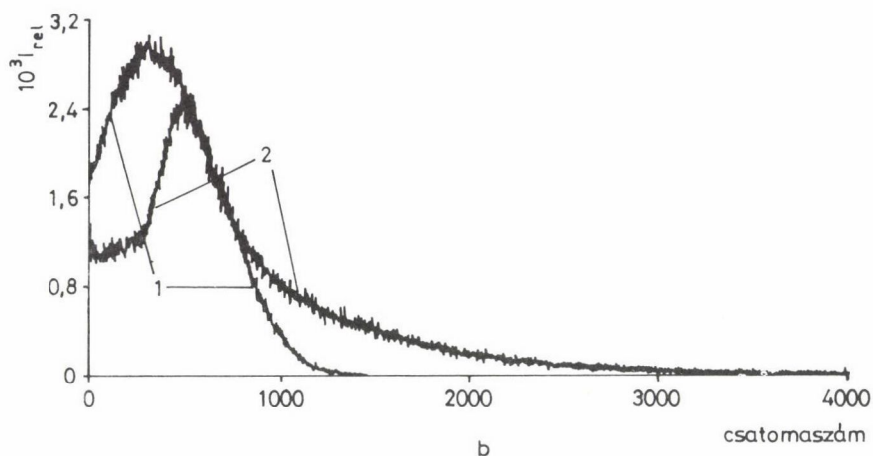
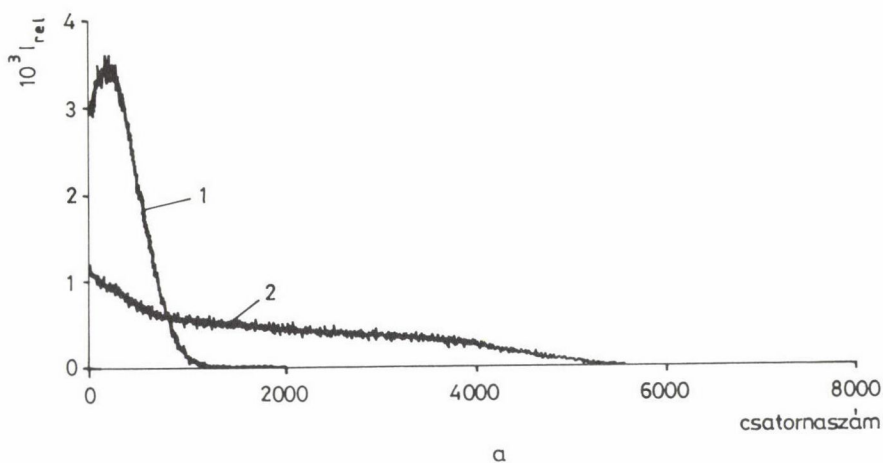


b

30. ábra. Az adszorbeált fázisból származó sugárzás normált energiaspektruma.

a) 0,5 mm vastag β -plasztik szcintillátorral mérve 1) ^{99}Tc ; 2) ^{60}Co . b) 5 mm vastag β -plasztik szcintillátorral mérve 1) ^{99}Tc ; 2) ^{60}Co

amelyben I a sugárzás intenzitása adszorpció esetén, n_0 a nyomjelzett anyag mennyisége, γ a felület durvasági tényezője, q az elektród geometriai felülete.



31. ábra. Az oldatfázisból jövő sugárzás normált energiaspektruma.
a) 0,5 mm vastag β -plasztik szcintillátorral mérve 1) ^{99}Tc ; 2) ^{60}Co . b) 5 mm vastag β -plasztik szcintillátorral mérve 1) ^{99}Tc ; 2) ^{60}Co

Ez az összefüggés jelentős mértékben eltér a tiszta β -sugárzás esetére levezetett elméleti

$$\Gamma = \frac{I - B \frac{C}{\mu\rho}}{B\gamma} \quad (3)$$

egyenletből, melyben B a rendszerre jellemző állandó, c a jelzett anyag koncentrációja az oldatban, μ a sugárzás tömegabszorpciós együtthatója, ρ a folyadékfázis sűrűsége.

Könnyen belátható, hogy azokban az esetekben, amikor β - és elektronsugárzás egyszerre tapasztalható, nagyon bizonytalan, hogy milyen tömegabszorpciós együtthatót kellene alkalmaznunk.

*

A másodlagos sugárzási jelenségek eddigi elektrokémiai alkalmazását illetően elmondhatjuk, hogy egy ígéretesnek mutatkozó területen megtett első lépésekről számolhatunk be. Feltehető, hogy további jelentős fejlődés következik be az elkövetkező évek során.

Összefoglalás

β -, valamint γ -sugárzás és anyagi objektumok kölcsönhatása eredményeként fellépő olyan másodlagos jelenségek, mint a β -visszaszórás, fékezési sugárzás, fotoeffektus vizsgálatára alapozott kombinált elektrokémiai és radiokémiai módszerek alkalmazhatóságát vizsgáltuk meg elektrodokon fellépő jelenségek, mindenekelőtt vékony rétegek elektrokémiai képződésének és oldódásának tanulmányozása céljából.

A lehetséges módszerek jellegzetes sajátosságait elemeztük, és konkrét példákkal illusztráltuk alkalmazhatóságukat.

Summary

A survey is given on the potentials of methods based on the study of such secondary effects induced by β - and γ -radiation as β -backscattering, Bremsstrahlung photo-effect and Compton-scattering in electrochemical systems.

Illustrative examples are presented for the study of electrochemical formation and dissolution of thin films on electrodes.

Irodalom

1. **M. Haissinsky:** A magkémia alkalmazásai. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1963.
2. **V. E. Kazarinov, V. N. Andreev:** Tracer methods in electrochemical studies in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 9. E. Yeager, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, S. Saran-gapani (Eds), Plenum Press, New York—London, 1984, p. 393.
3. **G. Horányi:** Electrochim. Acta 25, 43 (1980).
4. **A. Wieckowski:** In situ surface electrochemistry: Radiotracer Labeling in Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 21. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds), Plenum Press, New York—London, 1990.

5. Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 69, 247 (1989).
6. Inzelt Gy., Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 70, 157 (1989).
7. Varga K., Horányi Gy.: Kémiai Közlemények 70, 309 (1989).
8. E. Krauskopf, A. Wieckowski: Radiochemical methods to measure adsorption at smooth polycrystalline and single crystal surfaces in Adsorption of Molecules at Metal Electrodes. J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds), VCH, New York, 1992.
9. J. O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk: J. Electroanal. Chem. 339, 355 (1992).
10. P. Zelenay, A. Wieckowski: J. Electrochem. Soc. 139, 2552 (1992).
11. A. Wieckowski: J. Electrochem. Soc. 122, 252 (1975).
12. E. K. Krauskopf, K. Chan, A. Wieckowski: J. Phys. Chem. 91, 2327 (1987).
13. G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 354 (1993).
14. G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 370, 67 (1994).
15. A. Kolics, G. Horányi: J. Electroanal. Chem. (megjelenés alatt).
16. A. Kolics, G. Horányi: J. Electroanal. Chem. (közlésre leadva).
17. A. Kolics, G. Horányi: J. Electroanal. Chem. (megjelenés alatt).
18. J. O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco: J. Electroanal. Chem. (megjelenés alatt).
19. H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, P. D. Zeman: X-rays, Electrons and Analytical Chemistry. Wiley Int. New York, 1972.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató

Budapest, 1994. — Nyomdai táskaszám: 23126

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent 8,75 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022--9814

CONTENTS

Scientific Session organized by the Committees of Physical Chemistry and Inorganic Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences on the occasion of the 85th birthday of Professor Zoltán G. Szabó, the full member of the Academy.

<i>Beck, M.:</i> Some questions on the chemistry of carbonization	3
<i>Márta, F.:</i> Photophysical processes of fluorenone derivatives	13
<i>Solymosi, F., Kovács, I., Révész, K.:</i> Thermal stability and reactions of CH ₂ , CH ₃ , and C ₂ H ₅ surface complexes on Pd(100) surface	23
<i>Bérces, T.:</i> Kinetic and photochemical aspects of atmospheric ozone depletion	35
<i>Csányi, L.:</i> Molybdenum(VI) peroxides as sources of singlet oxygen	43
<i>Gál, D.:</i> Reaction kinetic modelling of photodynamic therapy of malignant tumours	51

Review

<i>Kolics, A., Horányi, Gy.:</i> Coupled radiochemical and electrochemical methods based on the study of secondary radiation effects induced by β - and γ -radiation	59
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

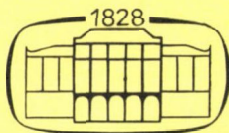
Ára: 242,— Ft áfával

TARTALOMJEGYZÉK

Az MTA Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottsága tudományos ülése Szabó Zoltán Gábor akadémikus 85. születésnapja alkalmából

<i>Beck M.</i> : A szenesedés kémiájának néhány kérdése	3
<i>Márta F.</i> : Fluorenon származékok fotofizikai folyamatai	13
<i>Solymosi F., Kovács I., Révész K.</i> : A CH_2 , CH_3 és C_2H_5 felületi komplexek termikus stabilitása és reakciói Pd(100) felületen	23
<i>Bérces T.</i> : A légköri ózonfogyás kinetikai és fotokémiai vonatkozásai	35
<i>Gál D.</i> : Rosszindulatú daganatok fotodinamikus terápiájának reakciókinetikai modellezése	43
<i>Csányi L.</i> : A molibdén(VI)-peroxidok bomlása mint szingulett dioxigénforrás .	51
 <i>Összefoglaló értekezés</i>	
<i>Kolics A., Horányi Gy.</i> : Másodlagos sugárzási jelenségeken alapuló kombinált radiokémiai és elektrokémiai vizsgálati módszerek	59

307.243



17.

Kémiai Közlemények

79

kötet

2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1994

KEKOAS 79 (2) 99–172 (1994)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

79. KÖTET 2. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

ELŐADÁSOK

KÉMIAI SZENZOROK Néhány kölcsönhatásáról *

J. D. R. THOMAS

School of Chemistry and Applied Chemistry University of Wales,
P.O. Box 912, Cardiff CF1 3TB Wales, U.K.

(Jelenlegi cím: 4 Orchard Court, Gresford, Wrexham, LL12 8EB, Fax: 978 856771)

A tudományt interaktív eszmecserék viszik előre. Erről már a görög filozófusok is beszélnek ránk maradt elmélkedéseikben. Később — persze még nem a kényelmes légi közlekedés korában — a nagyok: Bunsen, Kirchhoff és Roscoe nyári találkozóikon cserélték ki gondolataikat, szemmel láthatóan ráérősen. A heidelbergi Bunsen Roscoe-nak írt leveleket Manchesterbe, és ilyen módon beszéltek meg a lelkesítő eredményeket: alkálifémek parányi mennyiségeit lehet pontosan elemezni, ha a heidelbergi laboratórium új Bunsen-égőjében előidézett lángfestést spektroszkóppal vizsgáljuk.

Az utazások utóbb egyre könnyebbé váltak, a kommunikációnak más módjai is kialakultak, és mindez nagymértékben hatott a modern tudományra. Az új ötletek rövidesen világméretben váltak ismertekké. Ezt mutatja a kémiai szenzorok példája is. Ahhoz, hogy a pH-üvegelektród első leírását rendszeres laboratóriumi alkalmazás kövesse, 30 év kellett. Kolthoff és Sanders /1/ kísérleteit, amelyek célja halogenidérzékeny ezüst-halogenid korong-elektrodok előállítása volt, már csak 25 év választotta el a Pungor és Hollós--Rokosinyi halogenid-érzékeny potenciometrikus szenzorokról, nevezetesen az inert mátrixba ágyazott halogenid-csapadékos membránelektrodokról szóló közleményétől /2/. A következő harminc év óriási fejlődésnek volt tanúja.

Ma, 1993. október 29-én számos Pungor-eredmény és sok nevezetes történelmi esemény után a MALÉV, a hamarosan privatizálandó magyar légiközleke-

*Pungor Ernő akadémikus 70. születésnapja alkalmából tartott tudományos ülés keretében elhangzott előadás, 1993. szeptember 29-én.

dési vállalat volt az a kommunikációs közeg, amely összehozott minket Budapesten. Interaktívan eszmét akarunk cserélni az elektrokémiai szenzorok fejlődéséről, a fejlődésről, amelyet annyi rendszeres szimpózium szolgált, Magyarországon csakúgy, mint az Egyesült Királyságban és szerte a világon.

1969 februárjában Cardiffban, az Első Ionszelektív Szimpóziumon Pungor professzor volt a vendégelőadó. Olyan vonzerőt jelentett, hogy a rövid 5 hét szervezési idő dacára több mint százan jöttek el. (Pungor, Thomas, Moody és Oke adtak elő.) Ez az alkalom egy Cardiff és Budapest közötti hosszan tartó interaktív együttműködés forrása lett, szimpóziумokkal és tanulmányutakkal.

Ez az előadás az elektrokémiai érzékelés és az érzékelők fejlődésének mai helyzetéről kíván beszámolni. A cardiffi munkára összpontosítunk, amely -- csakúgy, mint minden más kutatás a világon -- sokat köszönhet a közkinccsé vált irodalomnak, a szimpóziumi eszmecseréknek és a kölcsönös látogatásoknak. Ez is emlékeztethet arra, hogy az érzékelés egész folyamata interaktív. Az ionszelektív elektródban az oldat ionos összetevője és az elektród membránja alakítja ki az elektrokémiai választ. Enzimelektródoknál az oldatbeli szubsztrátum és a membránba zárt enzim hatnak egymásra, miközben a szubsztrátumot (vagy az inhibeáló mérendő anyagot) egy elektrokémiai termék vagy egy reagáló komponens érzékelésével lehet figyelemmel kísérni.

Az ionszelektív elektród és a szelektivitás

Az érzékelés lényegében a szelektivitáson, valamint a válaszadás sebességén múlik. Míg enzimelektródoknál a specifikusság (vagy a majdnem specifikusság) a lényeg, ionszelektív elektród esetén az oldatbeli mérendő ion és a membrán érzékelő komponense közötti kölcsönhatás szelektivitása a mérvadó. Anélkül, hogy a matematikai levezetés részleteibe belemennénk -- mint ismeretes -- az ionszelektív elektród valamely vonatkozási elektródra vonatkoztatott E potenciálját a Nikolszkij--Eisenman-egyenlet adja meg:

$$E = \text{Konstans} + \text{Meredekség} (\log[a_A + k_{\text{potA,B}}(a_B)^{z_A/z_B}]) \quad (1)$$

Egy elektród a $k_{\text{potA,B}}$ szelektivitási együtthatóval jellemezhetően szelektív valamely z_A töltésű, a_A aktivitású A ionra a z_B töltésű, a_B aktivitású B zavaró ion jelenlétében.

A konstans tag a különböző diffúziós potenciálokat, továbbá az ionszelektív elektródra jellemző standard potenciált tartalmazza. Ha az ionsze-

lektív elektród a Nernst-törvénynek megfelelően viselkedik, akkor a meredekség természetesen $2,303 \cdot RT/z_A F$. A szelektivitási együtthatók meghatározásával behatóan foglalkoztak /4/, mégis számos alternatív megoldás ismeretes, mint például a matched potential módszer, a „meg egyező potenciálok” módszerre /5, 6/.

Az ionszelektív elektródok kitüntetett fontosságú tulajdonsága a specifikusság, mivel különböző mértékben minden elektród minden ionra érzékeny. A zavarásoknak sok oka van, elsősorban a kompetitív válasz és a komplexképzés (beleértve a csapadékképződést). Szilárd elektródok szelektivitási együtthatóit az oldhatóságiszorzat-arányok alapján lehet meghatározni /7/, mivel kristálymembránokban és a csapadékalapú heterogén membránokban a komplex-, ill. csapadékképződés a zavarás legjelentősebb oka.

Bármilyen legyen is a szelektív válasz oka (több is lehet), a szelektivitás egy új ionszelektív elektród megítélésénél elsőrendű szempont /8/. Az első PVC-alapú membránelektrodok /9/ jó tulajdonságait éppen a szelektivitási együttható különoldatos és kevertoldatos meghatározása bizonyította. Ezek az elektródok úgy készültek, hogy a kalciumra érzékeny folyadék-ioncserélőt polimerbe építették, ahelyett hogy fáradtságos módon folyadékmembrán ionszelektív elektródokat állítottak volna elő. Ezeket az elektródokat hamarosan más, nitrát- és káliumérzékeny PVC-alapú elektródok követték /10, 11/ az érzékelőmembránok könnyű és kényelmes készíthetőségének köszönhetően ugyanis itt nincs szükség a polimer hőkezelésére /12/. Ugyanígy könnyen elő lehet állítani a ma még megmagyarázatlanul működő, PVC-membránnal borított ionszelektív huzalelektrodokat (coated wire) /11, 13/.

A PVC-alapú ionszelektív membránelektrodok adottságai Pungor professzor kutatócsoportját hamar meggyőzték arról, hogy kísérleteikkel érdemes túllépniük a csapadékkal impregnált szilikongumis rendszereken. Bizonyos fokig ösztönözte ezeket a kutatásokat az 1973-as, IUPAC által támogatott cardiffi, az 1972-es és 1976-os mátrafüredi és az 1977-es budapesti ionszelektív szimpózium. Kialakult az az elv, mely szerint ioncserélő folyadékok és semleges hordozószenzorok megkötésére PVC-membránt használjanak, amit azután a világ számos kutatója, köztük a svájci Simon és munkatársai is alkalmazott.

Polietoxilát-adduktum szenzorok tanulmányozása

A cardiffi kutatásokat folytatva, PVC-alapú báriumszelektív membránelektrod született, amelynek szenzora a bárium-nonil-fenoxi-polietoxilát-komplexnek (Antarox CO 880, harminc etoxilát-egységgel) tetrafenil-borátja

volt, a lágyító pedig a 2-nitrofenil-feniléter /14/. Ezt a báriumszelektív elektródot indikátorelektrodként többek között szerves vegyületek kéntartalmának oxigénbombás meghatározásánál keletkezett szulfát bárium-kloriddal való potenciometriás titrálásánál használták /14/.

A báriumszelektív elektród más kationokra is érzékeny. Pungor professzor csoportjának egy tagja (dr. Hangos Magdolna) vendégként közreműködött abban a kutatásban, amelynek során azoknak a kationoknak zavaró hatását vizsgálták, amelyek a szulfátnak bárium-kloridos titrálásánál felléphetnek /15/. A kálium például torzítja a titrálási görbét, míg a kalcium a szulfáttal való reakció miatt csökkenti a mért szulfát-tartalmat /15/. Ha a mintákat nátrium-formájú kationcserélő gyantával kezelik, megszűnik a kationzavarás, a sósavval pH = 2-ig történő savanyítás pedig megszünteti az olyan anionok zavaró hatását, mint a foszfát, a karbonát, a hidrogén-karbonát és a szerves anionok /15/.

Az Antarox CO 880 nonil-fenoxi-polietoxilát alapú báriumszelektív elektródos vizsgálatoknak fontos mellékterméke volt az a felfedezés, hogy ezek az elektródok polialkoxilát-érzékenyek /16, 17/. Ez jelentős eredmény, mivel számos technológiai folyamatban használnak alkoxilátokat. Különösen fontosak a nem-ionos detergensek alkil-fenoxi-polietilénoksi és rokon komponensei. Egy nem-elektrolitra adott elektrokémiai válasznak az a magyarázata, hogy az oldatban lévő polialkoxilát kölcsönhatásba lép a PVC-alapú érzékelő membránban megkötött bárium-polietoxilát-komplexszel. Ilyen típusú báriumszelektív elektródok alkoxilát-érzékenysége azért érdekes, mert a lineáris e.m.e.-log(alkoxilát) függvénynek a nem-ionos detergensek ezen osztályának kritikus micellakonzentrációjánál töréspontja van /17/.

A bárium-polietoxilát-komplexet tartalmazó potenciometriás szenzorok további vizsgálata azt mutatta, hogy az Antarox CO 430 (nonil-fenoxi-polietoxilát, négy etoxilát-csoporttal) nem-ionos detergensekre még kedvezőbben válaszol /18/. Az elektród analitikai alkalmazhatóságának megítélése során kintűnt, hogy ez az elektród a Dobanol 25-7 (hidrofób $C_{12}H_{25}-C_{15}H_{31}$), a hidrofób $C_{13}H_{17}-C_{15}H_{31}$ Synperonic 7 és a Lutensol A07 termékek 7-etoxi-csoportjára nézve jó analitikai eredményeket szolgáltat.

Koronaéterek

A koronaéterekre mint ionszelektív szenzorokra 20 évvel ezelőtt Rechnitz és Eyal /19/, valamint Petranek és Ryba /20, 21/ hívta fel a figyelmet, elsősorban káliumszelektív szenzorok kutatása kapcsán. Újabban a

dodecil-metil-14-korona-4-gyel készült figyelemre méltó lítiumszelektív elektród /22/, bár ez nem érte el teljesítményben az aciklikus poliéter rendszert. A 15-korona-5 és a 18-korona-6 bis(koronaéter) származékai kálium- és céziumszelektív elektródokat eredményeztek /23/.

Az ionszelektív elektród aktív anyagának megválasztását megkönnyíti az ionokkal való kölcsönhatások szerkezeti tanulmányozása. Stoddart és munkatársai makrociklikus poliéterek és molekulák, valamint kationok közötti kölcsönhatások érdekes sajátosságaira mutattak rá (a /24/ megadja az idevonatkozó forrásokat). A kötéseket a következőképpen osztályozták:

- (I) koordináció $[N-H...O]$ hidrogénkötéseken keresztül, mint a poliéterek és primer alkil-ammóniumionok közötti komplexképződésnél,
- (II) koordináció $[C-H...O]$ kötésekben keresztül, mint a diquat (DQT) dikation esetében és
- (III) fémion-koordináció a koronaéter oxigénatomjához.

A diquat (DQT) és paraquat (PQT) kontakt herbicidek alkalmazása különösen jelentőssé tette meghatározási módszereiket. A sheffieldi, jelenleg Birminghamben dolgozó Stoddart szintéziskutatásai, a londoni Imperial College-ban dolgozó Williams szerkezetkutatásai, különösen a DQT és a PQT dibenzo-30-korona-10 (DB30C10) komplexek röntgendiffrakciós módszerrel kapott vizsgálati eredményei -- összhangban a cardiffi szenzorkutatásokkal -- arra vezettek, hogy a koronaéterek ionszelektív érzékelőként használhatók /24/. Különösen érvényes ez a DQT^+ dikation és a DB30C10 együttesére, ahol a bruttó gazda-vendég (host-guest) szerkezeti jelleg II. típusú hidrogénkötésnek és egyidejű töltésátadásnak felel meg, amelynek eredményeként stabilis és rendezett 1:1 oldatkomplexek keletkeznek a DB30C10 és a DQT bis(hexafluorofoszfát) között /25/.

A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint a planáris DQT molekula beleilleszkedik a DB30C10 U-alakú üregébe /26, 27/. Háromféle DB30C10 (gazda) és DQT (vendég) kölcsönhatás lehetséges:

- (I) A DB30C10 katechol-oxigén elektrosztatikus kölcsönhatása a DQT pozitívan töltött nitrogénjével. Ez esetben a koronaéter katechol O-O szétválasztódása a DQT-ben (2.6 Å) és az N-N szétválasztódása (2.8 Å) hasonló, így az előbbi a $[DQT.DB30C10]^{2+}$ komplexben a DB30C10 közvetlenül a DQT alatt vagy fölött helyezkedik el.
- (II) π -elektronos töltésátvitel a DB30C10 benzolgyűrűjéről az elektronhiányos DQT^+ -ra.

(III) A DB30C10 molekula oxigénatomjainak hidrogénkötése a H^6 és $H^{6'}$ atomokkal.

A DQT és PQT /nevezetesen dibenzo-30-korona-10 (DB30C10), bis-metafenilén-32-korona-10 (BMP32C10), bis-metafenilén-38-korona-12 (BMP38C12), bis-parafenilén-37-korona-11 (BPP37C11), és dinaftalin-36-korona-10 (DN36C10)/ érzékelésére alkalmas koronaéterek tanulmányozásának végeredménye az volt, hogy DQT esetében legjobbak a 2-nitrofenil-feniléter lágyítóval készült DB30C10 és DQT.2TBP alapú elektródok, míg PQT esetén legjobbak a 2-nitrofenil-feniléter- vagy 2-nitrofenil-oktiléter lágyítóval készült PQT.2TBP alapúak. Az a feltételezetten jónak várt PQT elektród, amelyben a PQT-t a BPP34C10 veszi körül /26, 27/, nem bizonyult megfelelő koronaéter-szenzor-nak /28/. Ennek az az oka, hogy a PQT-komplex a gyengébb elektrosztatikus kölcsönhatások miatt instabilis ($K_a = 730 \text{ mol}^{-1}$, szemben a DB30C10.DQT2+-komplex $18\,000 \text{ mol}^{-1}$ értékével).

Összefoglalás

A kémia interaktív tudomány. Igazi természete szerint anyagfajták közötti összefüggéseket vizsgál, olyanokat, amelyek tulajdonságváltozásokat, pl. az elektromotoros erő változását okozzák. Ezeket a változásokat azután mennyiségi elemzési célokra lehet használni. A fent elmondottak olyan utat szemléltetnek, amelyen járva a kölcsönhatásokat hasznosan lehetett ion szelektív elektródok elektrokémiai szenzoraiban értékesíteni. Ez a fejlesztés sokat köszönhet a haladás érdekében szervezett szimpóziumok interaktív diszkusszióinak. Ilyen interakciót ünneplünk most Pungor Ernő professzor érdemeinek elismerésével hetvenedik születésnapján, azt kívánva, hogy még számos születésnap adassék neki.

Summary

Chemistry is an interactive science. Its very nature depends on interactions between material species which can lead to changes in properties, such as that of electromotive force which can then be exploited for analytical quantitation. The above illustrates some of the ways by which the interactions have become to be usefully applied in ISE types of electrochemical sensors. Such developments have benefitted from the interactive discussions at symposia designed to promote progress. The successes of such interactions are celebrated by recognising the contributions of Professor Ernő Pungor on the occasion of his 70th birthday with the wish that he has many more birthdays to come.

Irodalom

1. Kolthoff, I. M., Sanders, H. L., J. Amer. Chem. Soc., 59, 416 (1937).
2. Pungor, E., Hol6s-Rokosinyi, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 27, 63 (1961).
3. Nicolsky, B. P., Schultz, M. M., Belijustin, A. A., Lev, A. A., in: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations. Ed. Eisenman, G. Dekker, New York, 1967.
4. Moody, G. J., Thomas, J. D. R., in: Ion-Selective Electrodes (October 23-25, 1972). Ed. Pungor, E. Akad6miai Kiad6, Budapest, 1973, p. 97.
5. Gadzekpo, V. P. Y., Christian, G. D., Anal. Chim. Acta, 164, 279 (1984).
6. Gadzekpo, V. P. Y., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Analyst, 110, 1381 (1985).
7. Pungor, E., T6th, K., Analyst, 95, 625 (1970).
8. Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Talanta, 19, 623 (1972).
9. Moody, G. J., Oke, R. B., Thomas, J. D. R., Analyst, 95, 910 (1970).
10. Davies, J. E. W., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Analyst, 97, 87 (1972).
11. Davies, J. E. W., Moody, G. J., Price, W. M., Thomas, J. D. R., Lab. Pract., 22, 20 (1973).
12. Craggs, A., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., J. Chem. Educ., 51, 541 (1974).
13. Cattrall, R. W., Freiser, H., Analyt. Chem., 43, 1905 (1971).
14. Jaber, A. M. Y., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Analyst, 101, 179 (1976).
15. Jones, D. L., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Hangos, M., Analyst, 104, 973 (1979).
16. Jaber, A. M. Y., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., unpublished results, 1977.
17. Jones, D. L., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Analyst, 106, 430 (1981).
18. Jones, D. L., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., Birch, B. J., Analyst, 106, 974 (1981).
19. Rechnitz, G. A., Eyal, E., Analyt. Chem., 44, 370 (1972).
20. Petr6nek, J., Ryba, O., IUPAC International Symposium on Selective Ion-sensitive Electrodes, UWIST, Cardiff, 9-12 April 1973, Paper 13.
21. Ryba, O., Petr6nek, J., J. Electroanal. Chem., 44, 425 (1973).
22. Kitazawa, S., Kimura, K., Yano, H., Shono, T., Analyst, 110, 295 (1985).
23. Kimura, K., Ishikawa, A., Tamura, H., Shono, T., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 447 (1984).
24. Moody, G. J., Owusu, R. K., Thomas, J. D. R., Analyst, 112, 121 (1987).
25. Colquhoun, H. M., Goodings, E. P., Maud, J. M., Stoddart, J. F., Williams, D. J., Wostenholme, J. B., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1140 (1983).
26. Colquhoun, H. M., Goodings, E. P., Maud, J. M., Stoddart, J. F., Williams, D. J., Wostenholme, J. B., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 607 (1985).
27. Colquhoun, H. M., Stoddart, J. F., Williams, D. J., New Scientist, 1986 (1st May), 44.
28. Moody, G. J., Owusu, R. K., Thomas, J. D. R., Analyst, 113, 65 (1988).

pH -- DEFINÍCIÓ ÉS FELTEVÉSEK*

MARIA FILOMENA G. F. C. CAMÕES

"pH measurement is often deceptively easy...
pH measurement can also be exasperatingly
difficult"

G. Mattock

Az első történelmileg ismert kvantitatív megállapítások savakról és erősségükről C. J. Geoffroy-nak tulajdoníthatók, 1729-ből. Egy sav erősségét a semlegesítésére elfogyott tiszta és száraz „tartarát-só” mennyisége adja meg.

"...Entre les Vinaigres qui ont qualites, il faut encore choisir, pour les operations chimiques, celui qui est le plus chargé d'Acides...je prends deux gros (1 gros = 1 dracma = 1/8 once = 72 grains = 72x0,053 g) de chaque espece de Vinaigre que je pese bien exactement, je les mets dans les Verres dont les fonds sont arrondis; j'y jette peu-à-peu du Sel de Tartre pur, bien sec & en poudre fine; ce que je continue de faire jusqu'à ce que la fermentation cesse. L'Acide du Vinaigre s'amortit; la liqueur devient un peu salée & la fermentation cessé, je connais le degré de force du Vinaigre par le plus ou le moins de Sel de Tartre qui a été nécessaire pour absorber l'Acide de cette liqueur, ... ce que va ordinairement depuis quatre grains... ce que j'ai expérimenté."

Arrhenius és Ostwald (1884) munkájának eredménye az a felismerés, hogy a savas jelleg és a H^+ ionok jelenléte összefügg egymással. Nem sokkal

*Pungor Ernő akadémikus 70. születésnapja alkalmából tartott tudományos ülés keretében elhangzott előadás, 1993. szeptember 29-én.

később, 1909-ben Sørensen felismerte a H^+ ionok jelentőségét az enzimaktivitásban, és gyakorlati okokból bevezette a pH fogalmát:

$$pH = -\log c_H,$$

„.... die Zahl der Grammatome Wasserstoffionen pro Liter... kann gleich 10^{-p} gesetzt werden. Für die Zahl p schlage ich den Namen »Wasserstoffionen-exponent« und die Schreibweise pH vor...”

A pH definícióval együtt Sørensen módszert is ajánlott ennek a mennyiségnek a meghatározására, aminek alapja az az elektrokémiai eljárás, amelyet N. Bjerrum alkotott meg 1906-ban, támaszkodva a Nernst-egyenlet eredeti megfogalmazására.



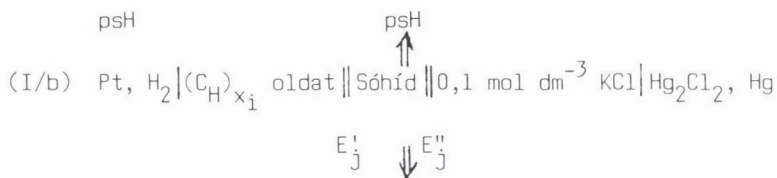
$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_2}{(c_H)_1},$$

vagy

$$E_1 = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(c_H)_1} = E^{0'} + \frac{RT \ln 10}{F} pH,$$

ahol $E^{0'}$ az I/a cellának az elektromotoros ereje abban az esetben, ha $(c_H)_x$ ismert koncentrációjú HCl-, ill. HCl + NaCl-referencia oldatok.

A Lewis által megalkotott aktivitásfogalom bevezetése, a Nernst-egyenlet átfogalmazása és az ismeretlen diffúziós potenciálok hatásának felismerése nyilvánvalóvá tette, hogy a javasolt kísérleti eljárás nem a $pH = -\log c_H$ -összefüggésnek megfelelő mennyiséget adja. Egy másik — tisztán megállapodásszerű — mennyiség, a pSH azonban általánosan elfogadottá vált.



Sørensen átfogalmazta a pH definícióját:

$$pH = pa_H = -\log a_H,$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_H a_{Cl} + E_j,$$

$$p a_H = \frac{E - (E^0 + E_j)}{RT/F \ln 10} + \log a_{Cl},$$

ahol

E = az I/b cella e.m.e.-je 101 325 Pa parciális hidrogéngáz-nyomáson,

E^0 = az I/b cella diffúziós potenciálokkal korrigált e.m.e.-je egységnyi aktivitású oldatok esetén,

E_j = a diffúziós potenciálok összege ($\geq 3,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl-sóhíd elektrolit esetén).

Ismét egy megmérhetetlen mennyiség adódott, amely függvénye az egyes ionfajták aktivitásának, valamint a változó diffúziós potenciálnak.

Gyakorlati definíció

Egy ismeretlen oldat $pH(X)$ értékének meghatározása a IUPAC 1985-ös álláspontjának értelmében gyakorlati feladat marad, amely a II. cella $E(X)$ e.m.e.-jének meghatározásán alapszik.

(II) Vonatkozási $\left\| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \geq 3,5 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{c} \text{X oldata,} \\ \text{vagy S oldata} \end{array} \right\| \left| \begin{array}{c} \text{H}_2, \text{Pt(Pd),} \\ \text{vagy üvegelektród} \end{array} \right|$

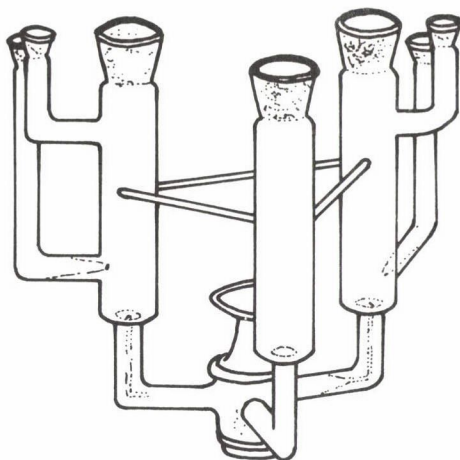
$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S) - E(X)}{\frac{RT}{F} \ln 10}$$

vagy

(III) $\left| \begin{array}{c} \text{H}_2\text{Pt(Pd)} \\ \text{vagy üvegelektród} \end{array} \right| \left\| \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{KCl} \geq 3,5 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{H}_2, \text{Pt(Pd),} \\ \text{vagy üvegelektród} \end{array} \right|$

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(SX)}{\frac{RT}{F} \ln 10}.$$

Itt $E(S)$ a II. cella e.m.e.-je, konvencionálisan meghatározott $pH(S)$ értékű S standard oldat esetén; $E(SX)$ pedig a III. cella e.m.e.-je (1. ábra).



1. ábra. A III elektród edény

Konvencionálisan definiált pH(S)-értékek

A pH gyakorlati definíciójához konvencionálisan meghatározott pH(S)-értékekre van szükség. Ilyenek előállítására már számos lépés történt. Első a Harned-típusú cellák elektromotoros erejének megmérése volt változó mennyiségű kloridot tartalmazó standard pH-pufferekben.

A Harned-cella

(IV) $\text{Pt(Pd)}, \text{H}_2 (P = 101325 \text{ Pa}) | \text{S pufferoldat}, \text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$

A szóban forgó standard pufferoldatok ionerőssége 0,1 alatt van. pH-juk 3,5--10-ig terjed. A szóban forgó pH-értékekre a γ_{Cl^-} Debye--Hückel szerinti kiszámításának Bates--Guggenheim-konvenciója érvényes.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln 10 \log \left[m_{\text{H}} m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} / (m^0)^2 \right]$$

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = - \log (m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} / m^0) = \frac{E - E^0}{RT/F \ln 10} + \log (m_{\text{Cl}} / m^0)$$

$$1 - E^0$$

(IV) $\text{Pt}, \text{H}_2 (p = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}) \mid \text{HCl} (0,01 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$

$$\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}} = \gamma_{\pm}^2 \text{ (Guggenheim)}$$

$$2 - p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^0$$

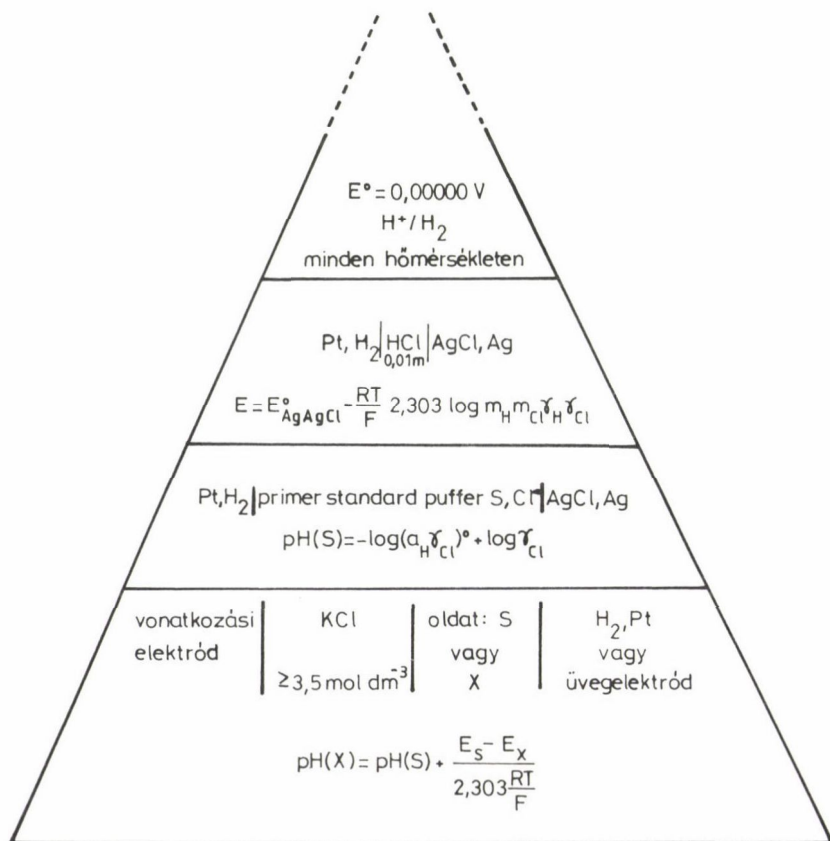
$p a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}$ extrapolálása $m_{\text{Cl}} = 0$ -ra

$$3 - p a_{\text{H}} = -p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}}$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1,5 I^{1/2}} \quad \text{Bates—Guggenheim-konvenció}$$

$$4 - p a_{\text{H}} = \text{pH}(\text{S})$$

Ennek az eljárásnak az a hátránya, hogy a $\text{pH}(\text{X})$ -érték attól függően, hogy a



- (i) γ_{Cl} számításánál felhasznált Bates--Guggenheim-konvenció mennyire érvényes és a
(ii) diffúziós potenciálok mennyire különbözőek

a választott standard S-puffertól függ.

A pH definíciója és mérésének módja úgy, ahogyan azt ma ismerjük, nyolc évtizednyi tudományos kutatás eredménye. A ma folyó kutatások végső célja egy egyértelmű, termodinamikai kritériumokon alapuló pH-skála meghatározása. Ez a probléma az aktivitási koefficienseket és a diffúziós potenciálokat érinti.

A referencia-pufferoldatok (pl. citrát-pufferek) elkészítéséhez szükséges hiteles minták beszerzésének nehézsége arra késztetett minket, hogy eljárást dolgozzunk ki az ilyen oldatok pH-jának számítására, hogy ezek tisztaságának megítélése a számított pH(S)-érték és a konvencionálisan definiált érték összehasonlítása alapján legyen elvégezhető.

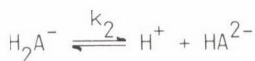
A pH(S) számítására egy, a háromértékű savak (például citromsav) esetére vonatkozó, a savak disszociációállandóiból kiinduló eljárást dolgoztunk ki. Ebből az egyszerűbb esetekre, nevezetesen a két- és egyértékű savakra érvényes eljárás könnyen levezethető.

Az ismert (vagy függetlenül meghatározott) savi disszociációállandókból kiinduló, a háromértékű savak (pl. citromsav) esetére vonatkozó pH(S)-számítás elve a következő:



$$K_a = \frac{a_H a_A}{a_{HA}} = \frac{a_H^m a_A^{\gamma_A}}{m_{HA} \gamma_{HA}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{m_A}{m_{HA}} + \log \frac{\gamma_A}{\gamma_{HA}}$$



$$K_1 = \frac{a_H \cdot a_{H_2A}}{a_{H_3A}} = \frac{m_H \cdot m_{H_2A}}{m_{H_3A}} \cdot \frac{\gamma_H \cdot \gamma_{H_2A}}{\gamma_{H_3A}}$$

$$k_2 = \frac{a_H \cdot a_{HA}}{a_{H_2A}} = \frac{m_H \cdot m_{HA}}{m_{H_2A}} \cdot \frac{\gamma_H \cdot \gamma_{HA}}{\gamma_{H_2A}}$$

$$k_3 = \frac{a_H \cdot a_A}{a_{HA}} = \frac{m_H \cdot m_A}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_H \cdot \gamma_A}{\gamma_{HA}}$$

A Bates--Guggenheim-konvenciót önkényesen kiterjesztettük a pufferoldatok minden más komponensére is, korrekcióba véve a vegyérték-faktort.

$$\gamma_{H_3A} = 1$$

$$\gamma_1 = \gamma_H = \gamma_{H_2A} = \gamma_{Cl} \quad \log \gamma_{Cl} = - \frac{A \cdot I^{1/2}}{1 + 1,5 \cdot I^{1/2}}$$

$$\gamma_2 = \gamma_{HA} = \gamma_{Cl}^4$$

$$\gamma_3 = \gamma_A = \gamma_{Cl}^9$$

$$k'_1 = \frac{m_H \cdot m_{H_2A}}{m_{H_3A}}$$

$$k'_2 = \frac{m_H \cdot m_{HA}}{m_{H_2A}}$$

$$k'_3 = \frac{m_H \cdot m_A}{m_{HA}}$$

$$k_1 = k'_1 \cdot \gamma_1$$

$$k_2 = k'_2 \cdot \gamma_2$$

$$k_3 = k'_3 \cdot \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_3}{\gamma_2}$$

$$m = m_{H_3A} + m_{H_2A} + m_{HA} + m_A$$

$$m_H = m_M = m_{OH} + m_{H_2A} + 2m_{HA} + 3m_A$$

$$\begin{aligned} & m_H^4 + (k'_1 + m_M) m_H^3 + (k'_1 k'_2 - k_w - k'_1 m) m_H^2 + \\ & + (k'_1 k'_2 k'_3 - k_w k'_1 + m_M k'_1 k'_2 - 2m k'_1 k'_2) m_H - \\ & - 2m_M k'_1 k'_2 k'_3 - 3m k'_1 k'_2 k'_3 - k_w k'_1 k'_2 k'_3 = 0 \end{aligned}$$

Az egyenletek megoldása megadja az egyes komponensek molalitását, megoszlását, az ionerősséget, az aktivitást és a pufferkapacitást.

$$\alpha_0 = \frac{m_{H_3A}}{m} = \left[1 + \frac{k'_1}{m_H} + \frac{k'_1 k'_2}{m_H^2} + \frac{k'_1 k'_2 k'_3}{m_H^3} \right]^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{m_{H_2A}}{m} = \alpha_0 \cdot \frac{k'_1}{m_H}$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{HA}}{m} = \alpha_0 \cdot \frac{k'_1 k'_2}{m_H^2}$$

$$\alpha_3 = \frac{m_A}{m} = \alpha_0 \cdot \frac{k'_1 k'_2 k'_3}{m_H^3}$$

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303 \left\{ \left(m_H \frac{k_w}{m_H} \right) + m_H m \left[\frac{k'_1 m_H^4 + 4 k'_1 k'_2 m_H^3 + (k'_1)^2 k'_2 + 9 k'_1 k'_2 k'_3}{(m_H^3 + k'_1 m_H^2 + k'_1 k'_2 m_H + k'_1 k'_2 k'_3)^2} \right] \right\}$$

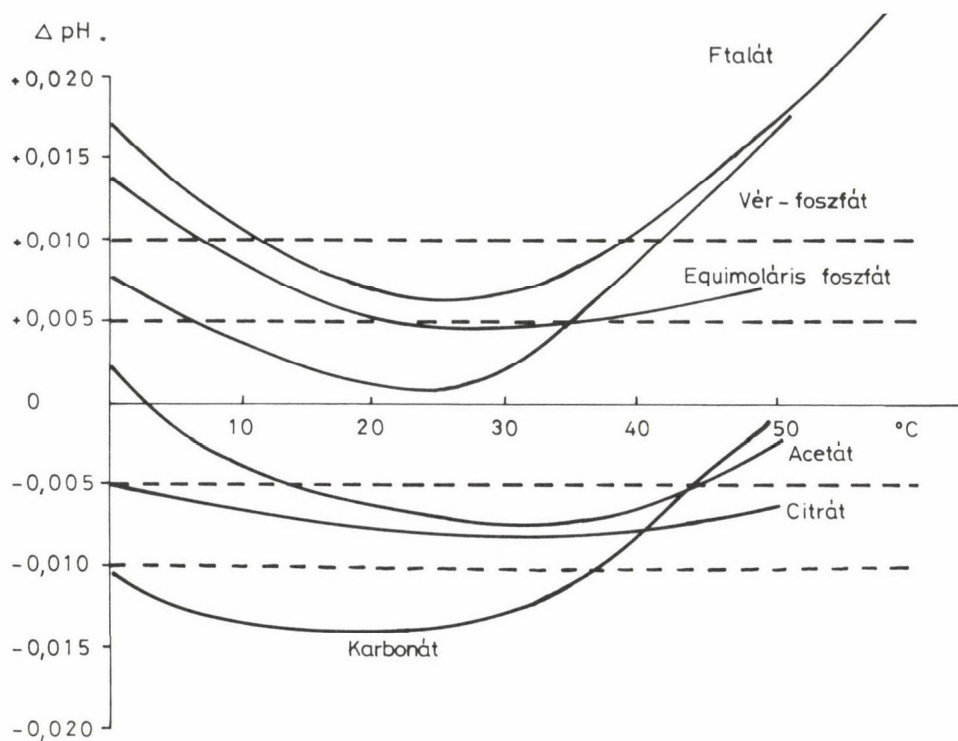
Iteratív program készült, amelyet kétértékű savak esetére mutatunk be.

Bár a számítási eljárás során alkalmazott feltételezéseknek nincs szilárd elméleti alapja, az így számított pH-értékek és a konvencionálisan definiáltak egyezése meggyőző volt, a 10--50 °C hőmérséklet-tartományban $\pm 0,01$ pH-nak adódott (2. ábra).

A pH(S) értelmezése az elektrolitok Pitzer-modelljével

Az igény, hogy a nagy ionerősségű vagy bonyolultabb elektrolitoldatoknak megalapozott elméleti modellje legyen, az elektrolitok Pitzer-modelljéhez vezetett el. A Gibbs-féle feleslegfüggvényt ionerősségtől függő, elektrosztatikus tagokkal fejezzük ki, hasonlóan a Debye--Hückel-függvényhez, amely megadja a komponensek közötti specifikus kölcsönhatásokat:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(1) + \frac{1}{n_w} \sum_{i,j} n_i n_j \lambda_{ij}(1) + \frac{1}{n_w^2} \sum_{i,j,k} n_i n_j \mu_{ijk}$$



2. ábra. A konvencionális és a k_a értékekből számított $\text{pH}(S)$ értékek összehasonlítása

Ennek a kifejezésnek szokásos deriválása megadja a komponensek γ_i aktivitási együtthatóit és az oldószer ϕ ozmotikus együtthatóját.

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial(G^{\text{ex}}/RT)}{\partial n_i}$$

$$(\sum m_i)(\phi - 1) = - \frac{\partial(G^{\text{ex}}/RT)}{\partial n_w}$$

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f'/2 + 2 \sum_j m_j \lambda_{ij} + \frac{Z_i^2}{2} \sum_{j,k} m_j m_k \lambda'_{jk} + 3 \sum_{j,k} m_j m_k \mu_{i,j,k}$$

$$\phi - 1 = \frac{(1f' - f) + \sum_{i,j} (\lambda_{i,j} + 1 \lambda'_{i,j}) m_i m_j + 2 \sum_{i,j,k} \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k}{\sum_i m_i}$$

Az MX elektrolit viriálegyütthatóit a tiszta MX vizes oldatokban végzett izopiesztikus és potenciometrikus mérési eredményekből lehet megkapni.

MX elektrolit oldat

$$\ln \gamma_{MX} = |Z_M Z_X| f^\gamma + m(2 \nu_H \nu_X / \nu) B_{MX}^\gamma + m^2 \frac{2}{\nu} (\nu_M \nu_X)^{3/2} C_{MX}^\gamma$$

$$f^\gamma = \frac{1}{2} f' = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I^{1/2}) \right]$$

$$B_{MX}^\gamma = 2 \beta_{MX}^{(0)} + 2 \frac{\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha^2 I) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right]$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} A_\gamma \quad (0,392 \ 25 \text{ } ^0\text{C-on és } 0,3995 \ 37 \text{ } ^0\text{C-on})$$

$$\left. \begin{array}{l} b = 1,2 \\ \alpha = 2,0 \end{array} \right\} \text{ változók, a választott elektrolitra érvényesek}$$

$$\left. \begin{array}{l} \beta^{(0)}, \beta^{(1)} = \text{második viriál-koefficiensek} \\ C^\phi = \text{harmadik viriál-koefficiens} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{potenciometrikus izopi-} \\ \text{esztikus mérésekből} \end{array}$$

Ezekkel a viriálegyütthatókkal meg lehet határozni az M kation és X anion aktivitási együtthatóit kevert elektrolitokban.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & Z_M^2 f^\gamma + 2 \sum_a m_a B_{Ma} + (\sum_a m_a Z) C_{Ma} + \\ & + 2 \sum_c m_c B_{Mc} + \sum_c \sum_a m_c m_a \left[Z_M^2 B'_{ca} + \right. \\ & \left. + Z_M C_{Mca} + \psi_{Mca} \right] + \frac{1}{2} \sum_a \sum_a \left[\psi_{Maa} \right] \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_X = Z_X^2 f^\gamma + 2 \sum_c m_c \left[B_{Xc} + \left(\sum_c m_c Z \right) C_{Xc} \right] +$$

$$+ 2 \sum_a m_a B_{Xa} + \sum_a \sum_c m_a m_c \left[Z_X^2 B'_{ac} + \right.$$

$$\left. + Z_X C_{Xac} + \gamma_{Xac} \right] + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\gamma_{Xcc'} \right]$$

0; γ = a második és harmadik virálegyütthatók kombinációi egy adott elektrolitban,

c; c' = kationok,

a; a' = anionok.

Alkalmazás foszfát- és karbonátpufferek esetében

A γ_{Cl} kiszámítását olyan oldatok esetén végeztük el, melyekre irodalmi adatokat lehetett találni. Összehasonlítottuk a Bates--Guggenheim- és a Pitzer-féle γ_{Cl} és pH-értékeket:

25 °C	-log γ_{Cl}		p _H (Harned)		p _H (számított p _K)	
	B-G	„Pitzer”	B-G	„Pitzer”	B-G	„Pitzer”
Ekvimolális foszfát	0,1095	0,1165	6,865	6,858	6,869	6,853
Nem-ekvimolális foszfát	0,1095	0,1185	7,413	7,404	7,413	7,399
Karbonát	0,1095	0,1167	10,012	10,004	9,998	10,004

NaCl

m = 1

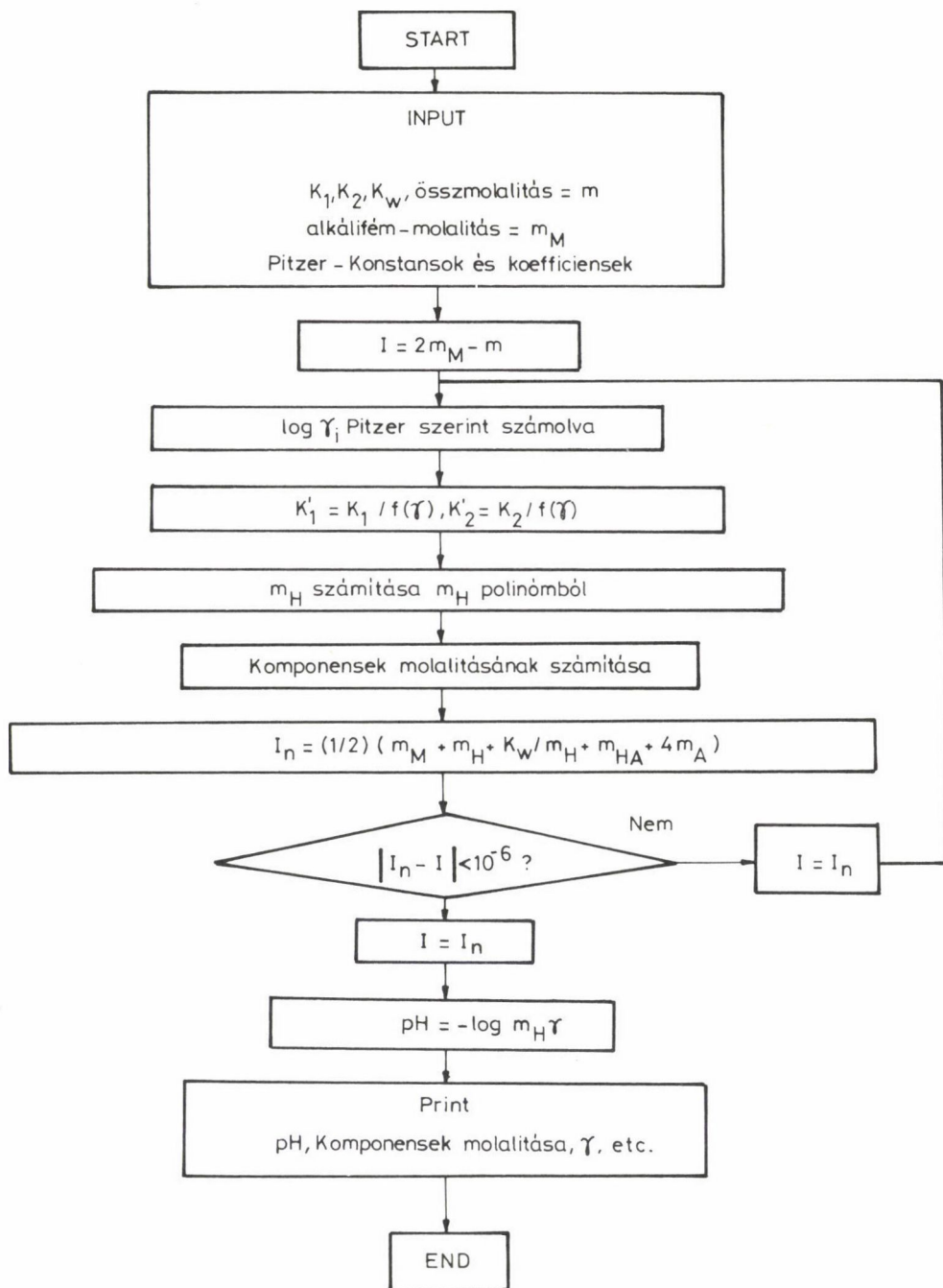
$$\gamma - 1 = F_1(1) + mB + m^2C$$

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \cdot F_2(1)$$

$$\gamma - 1 - F_1(1) = m\beta^{(0)} + mF_2(1)\beta^{(1)} + m^2C.$$

A végrehajtott számítási eljárás a korábban ismertetethez hasonló volt. A számítás a savi disszociáció-állandókból indult ki, ezúttal azonban a pufferkomponenseknél Pitzer-féle kezelésmódot alkalmaztunk.

A különbségek, amelyek a pH(S) konvencionálisan megadott pH-értékek, továbbá a Debye--Hückel-egyenletekkel és a Pitzer-moddal kapott pH-értékek között fennállnak, az alábbi táblázatban láthatók. A Debye--Hückel-egyenle-



tek (Ba) ismert k_1 és k_2 értékeket használnak fel, 0,25 és 50 °C-ra. A Pitzer-számítás 25 °C-ra érvényes.

Oldat	0 °C	25 °C	50 °C	
	Ba = 1,5	Ba = 1,5	Pitzer	Ba = 1,5
0,05m $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	-0,006	-0,008	—	-0,007
0,05m $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0,018	0,007	—	0,017
0,01m CH_3COOH	0,0003	-0,007	—	-0,003
0,01m CH_3COONa				
0,025m KH_2PO_4	0,014	0,004	-0,012	0,007
0,025m Na_2HPO_4				
0,008695m KH_2PO_4	0,007	0,000	-0,014	0,017
0,03043m Na_2HPO_4				
0,025m NaHCO_3	-0,013	-0,014	0,008	-0,001
0,025m Na_2CO_3				

A különböző módszerekkel számított pH-értékeket összehasonlítva jó, feltehetőleg 0,01 pH egyezést találtunk. Ha a korábban elfogadott értékekhez képest csekély változást is eredményez, a Pitzer-moddellen alapuló pH(S) meghatározó eljárás konvencionálisként való elfogadásának az a nagy előnye, hogy általános érvényű módszert vezet be, amelynek alapján valóságghűen lehet a pH-értékeket hierarchikusan elrendezni.

Összefoglalás

Az előadás értékelő áttekintést nyújt a savasság és a pH fogalmának kialakulásáról, a pH mérése révén és az elméleti alapokon levő konvenciók összevetéséről.

Summary

The paper presents a review on the evolution of the concepts acidity and pH and compares the measured values of pH with those predicted by theoretically founded conventions.

Irodalom

- C. J. Geoffroy, Mém. Acad. Roy. Sci. Paris (1729), 68.
 S. Arrhenius, Theories of Solutions (1912).
 S. P. L. Sørensen, Biochem. Z., 21 (1909), 131.
 N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Skr. 7—4 (1906), 13.
 G. N. Lewis, Proc. Am. Acad. Sci. 43 (1907), 259.
 S. P. L. Sørensen e K. Linderstrøm-Lang, Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg, 15 (1924).
 A. K. Covington, R. G. Bates and R. A. Durst, Pure Appl. Chem. 57 (1985), 531.
 H. S. Harned, R. W. Ehlers, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 652.
 R. G. Bates, „Determination of pH. Theory and Practice“, Wiley, New York, 3rd Ed., 1973.
 K. S. Pitzer, J. Phys. Chem. 77 (1973), 263.
 A. K. Covington and M. I. A. Ferra, Scand. J. Clin. Lab. Invest. 49 (1989), 667.
 M. Filomena Camões, IUPAC — V.5 — Project 44/89.7.
 M. J. Guimar, H. M. Lito, M. Filomena Camões, M. Isabel A. Ferra, Arthur K. Covington, Anal. Chim. Acta 239 (1990), 129.

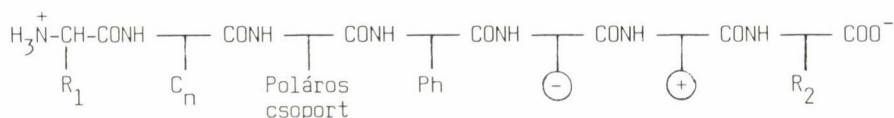
RETENCIÓSIDŐ-TERVEZÉS PEPTIDEK NAGY HATÉKONYSÁGÚ FOLYADÉK-KROMATOGRÁFIÁJÁBAN*

SZÓKÁN GYULA¹, JANÁKY TAMÁS², KRIZSÁN KRISZTINA¹

¹ELTE Szerves Kémia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

²SZOTE Orvos Vegytani Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

A peptideket felépítő aminosavak tulajdonságainak sokfélesége miatt a peptidek különféle méretűek, töltésűek, hidrofobicitásúak és polaritásúak lehetnek. Minden egyes peptid komplex mintának tekinthető, melynek kromatográfiás viselkedése sokféle kölcsönhatás eredőjeként jelenik meg.



A peptidek aminosav-összetétele, szekvenciája (aminosav-sorrendje), töltése, molekulamérete (nagysága) és konfigurációja alapjaiban határozza meg a kromatográfiás tulajdonságokat, ami viszont megszabja, hogy milyen kromatográfiás technikák használhatók fel vizsgálatukra. Egy komplex peptidkeverék teljes szétválasztására, izolált vagy szintetizált peptidek tisztaságának eldöntésére ortogonális kromatográfiás módszereket célszerű alkalmazni.

Szabad peptidek kromatográfiás elválasztására eddig a klasszikus hagyományoknak megfelelően ioncserés kromatográfiát vagy gyenge ioncserélő rendszereket (például CMC-cellulóz), egészen kis peptidekre az aminosavanalizátorokat, sótlanításukra gélkromatográfiát használtak, míg védett peptideket szilikagél adszorpciós és megoszlási kromatográfiával tisztítottak. Egészen a 70-es évekig a Sephadex-gélszűrés, majd az ezt követő ioncserés kromatográfia volt a leghasználatosabb módszer peptidek preparatív izolálására.

*Előadás formájában elhangzott az MTA Peptidkémiai Munkabizottság ülésén.

Ma már a fordított fázisú HPLC a leggyakrabban alkalmazott kromatográfiás eljárás peptidkeverékek elválasztására, sőt általánosan bármilyen keverék analitikai HPLC-jének 60-80%-át ezzel a technikával végzik.

Az RP-HPLC szeparálási mechanizmusa nem mutat egységes képet, tulajdonképpen nincs klasszikus megfelelője. Egyes iskolák folyadék--folyadék megoszlású kromatográfiának tekintik, mások folyadék--szilárd adszorpciós kromatográfiának. Valójában keverékről van szó: a „folyadék--szilárd megoszlási kromatográfia” elnevezés illetheti. Az a tény, hogy elsősorban a mozgó fázis oldatjelenségei határozzák meg a szeparálást, a töltet és minta kölcsönhatása gyengébb erőt jelent (a normál fázisú kromatográfiában ez volt a meghatározó tényező). Természetesen a peptidek retenciója is mindkét kölcsönhatástól erősen függ:

- megoszlás a töltet szénhidrogén felülete és a mozgó fázis között,
- megoszlás a mozgó fázis és a módosított felületű töltet között (az eluens módosítja a töltet felületét),
- adszorpció a töltet szénhidrogén rétegén,
- aszorpció a „szabad” szilanol részekén.

A peptideket alkotó aminosavak különböző oldalláncai miatt (melyek az apoláros szénhidrogén-láncoktól kezdve aromás gyűrűket és ionizálható poláros csoportokat is tartalmazhatnak) a peptidek polaritása rendkívül széles skálán mozog. Mindez azt jelenti, hogy nem-poláros interakciók (aromás gyűrűk diszperziós hatásai), a hidrofób kölcsönhatások, ionos kapcsolatok mellett más tényezők, például H-híd kötés kialakulása (savamid-kötések, peptid-oldallánkok) is szerepet játszanak. Peptidek retenciója és elválasztásuk kémiaiilag kötött állófázisú oszlopokon a különböző kölcsönhatások hozzájárulási mértékétől függ. Közülük a hidrofób kölcsönhatások a meghatározó jellegűek. Napjainkban a szolvofób elmélet a legelfogadottabb a retenció értelmezésére peptidek esetében is. Gyakorlatilag a vízdékonyság és az alifás szerkezeti elemek jelenléte a retenciós sajátosságokért: kisebb vízdékonyság peptidek esetében is erős kötődést jelent egy fordított fázisú oszlophoz. Peptidek hidrofobicitása az egyes aminosavak értékeinek összegéből adódik. Az aminosavak hidrofobicitása kvantitatíve jellemezhető a vízből etanolba vagy dioxánba történő átmenet szabadenergia-változásával (20°C-on), víz--oktanol megoszlási hányadossal vagy az oldallánkok hidrofób fragmens konstansaival (1. táblázat) (Rekker-konstansok; /1--3/). Ennek megfelelően a peptidek hidrofobicitása kvantitatíve megadható az egyes aminosavak hidrofób fragmens konstansainak összegével ($\Sigma f = \text{Rekker összeg} / 4--6/$).

1. táblázat

Aminosavak hidrofobicitási adatai

Aminosavak	Jel	logP	p	Δf t (kal/mól)	Σf
triptofán	Trp W	-1,04	-1,75	3400	2,31
fenilalanin	Phe F	-1,43	-1,63	2500	2,24
leucin	Leu L	-1,71	-1,61	1800	1,99
izoleucin	Ile I	-1,69	-1,72	2950	1,99
tirozin	Tyr Y	-2,26	-2,42	2300	1,70
valin	Val V	-2,10	-2,08	1500	1,46
cisztin	(Cys) ₂	—	—	—	1,11
metionin	Met M	—	-1,84	1300	1,08
prolin	Pro P	—	-2,50	2600	1,01
cisztein	Cys C	—	-2,49	1000	0,93
arginin	Arg R	-2,59	-4,20 ⁺	750	-0,82
alanin	Ala A	-2,94	-2,89	500	0,53
lizin	Lys K	-2,82	-3,31	1500	0,52
glicin	Gly G	-3,03	-3,25	0	0,00
aszparaginsav	Asp D	—	-3,38	0	-0,02
glutaminsav	Glu E	—	-2,94	0	-0,07
hisztidin	His H	-2,86	-2,84	500	-0,23
treonin	Thr T	—	-2,91	400	-0,26
szerin	Ser S	—	-3,30	-300	-0,56
aszparagin	Asn N	—	-3,41	—	-1,05
glutamin	Gln Q	—	-3,15	—	-1,09

LogP, p: oktanol—víz megoszlási hányados /8, 9/

 Δf t: szabadenergia (25 °C); az oldallánc tiszta oldószerből tiszta vízbe kerül (dioxán v. etanol) /10/ Σf : oldalláncok relatív lipofilicitása: Rekker-összeg (hidrofób fragmens konstansokból) /3/

Felületi feszültségük mérése alapján Bull és Breese hasonló hidrofobicitás-skálát állított fel a peptideket felépítő aminosavakra, melyek segítségével a peptidek elúciós sorrendjét meg lehet becsülni /7/.

Molnár és Horváth /1/, akik növekvő CH₃CN-koncentrációt használva eluáltak peptideket LiChrosorb RP-18 oszlopról, megállapították, hogy Phe és oligomerjeinek retenciós ideje (pontosabban a log k') lineáris összefüggést mutat a tagszámmal. Jó egyezést találtak a retenciós idők és az oldalláncok Rekker-féle hidrofobicitás-értékei között. Ezek az állandók a szabad aminosavak víz—oktanol megoszlási hányadosán alapulnak /3/.

2. táblázat

Az aminosav-oldalláncok alkotóelemeinek
hidrofobicitás-értékei
(fragmens konstansok) /9/

Fragmens	Π_f (aa)
CH ₃	0,42 ± 0,03
CH ₂	0,41 ± 0,02
CH	0,35 ± 0,06
C	0,39 ± 0,09
fenil	1,22 ± 0,04
OH (alifás)	-0,46 ± 0,04
OH (aromás)	-0,50 ± 0,09
NH ₂	-1,19 ± 0,19
NH ₃ ⁺	-2,12 ± 0,20
NHCONH ₂	-1,37 ± 0,08
guanidinium	-2,13 ± 0,07
imidazol	-0,29 ± 0,05
imidazol kation	-1,26 ± 0,06
indol	1,43 ± 0,05
indolkation	0,56 ± 0,13
pirrolidin	0,77 ± 0,07
COOH	-0,41 ± 0,06
COO ⁻	-1,51 ± 0,05
CONH ₂	-0,86 ± 0,04
SH	0,32 ± 0,05
S ⁻	-0,92 ± 0,05
SCH ₃	0,59 ± 0,05

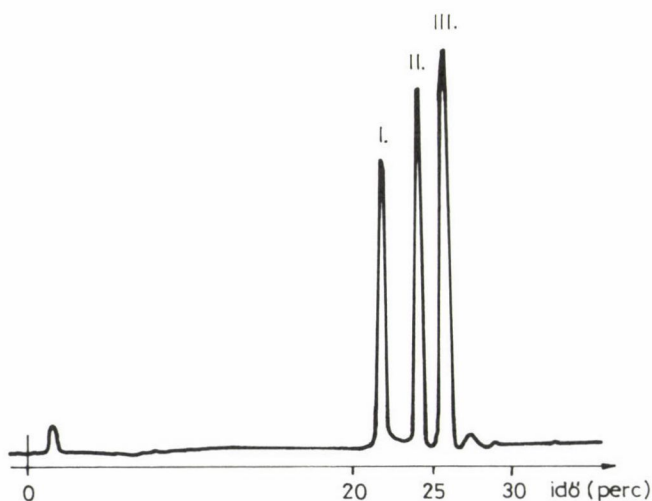
A peptidek elúciós sorrendje a Rekker-konstansok összegeinek sorrendjével egyezik. Az enkefalinok RP-HPLC elválasztásának példája jól demonstrálja ezt (1. ábra). Ugyanakkor felhívja a figyelmet a rendszer teljesítőképességére is: az I. és II. peptid szerkezete ugyanis csak egy -CH₃ csoportban különbözik egymástól, és ez alapvonal elválasztásban is több perces retenciós idő különbségben jelentkezik a kromatogramon.

Egy adott oszlop, illetve HPLC-rendszer esetén a gyakorlat szempontjából hasznosabb percben megadott retenciós koefficienseket megállapítani és azokkal dolgozni. Meek /5, 6/ alapvető munkái szerint alakult ki a 4. táblázat C-18 oszlopra vonatkozóan. E táblázat adatainak használhatóságát hivatottak bemutatni az 5. táblázatban felsorolt eredmények.

3. táblázat

Retenciós idő és a hidrofobicitás összefüggése /11/

Peptid	Aminosav szám	Retenciós idő (perc)		Σf	
(glycine) ₅	5	2,59 ^a	2,61 ^b	(0)	0
Leu-Gly	2	3,05	3,00	(1,99)	1,99
angiotenzin III Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe	7	6,42	12,7	(8,40)	8,17
Met-enkefalin Tyr-Gly-Gly-Phe-Met	5	7,77	8,06	(3,94)	5,02
(des-Tyr) ¹ -Leu-enkefalin Gly-Gly-Phe-Leu	4	8,43	10,39	(4,23)	4,23
α -endorfin (humán) Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-Thr-Ser- Glu-Lys-Ser-Gln-Thr-Pro-Leu- Val-Thr	16	9,98	13,69	(5,93)	6,95
Leu-enkefalin Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu	5	10,64	14,64	(5,93)	5,93

Oszlop: RP-C18 10 μ m ^a -C18, ^b H₃C-ODSEluens: 15% CH₃CN 0,1% H₃PO₄-ban (pH 2,4)Gradiens: 1% CH₃CN/perc

1. ábra. Peptidretenció és hidrofobicitás összefüggése /1/

- I. H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-OH Σf 5,02
 II. ——— D-Ala ——— Σf 5,55
 III. ——— Leu ——— Σf 5,93

Oszlop: MicroPak MCH-10. Eluens: **A:** 0,01 MKH₂PO₄, pH 4,5; **B:** CH₃CN. Gradiens: 0-25% **B**, 1% perc.

Sebesség: 2 ml/perc. Detektálás: 210 nm

4. táblázat
Aminosavak retenciós koefficiensei

Aminosav	Retenciós koefficiens (perc)		Aminosav + csoportok	Retenciós koefficiens (perc)	
	pH 7,4	pH 2,1		pH 7,4	pH 2,1
Trp	14,9	18,1	Cys	-6,8	-2,2
Phe	13,2	13,9	Lys	0,1	-3,2
Ile	13,9	11,8	Ser	1,2	-3,7
Leu	8,8	10,0	Asn	0,8	-1,6
Tyr	6,1	8,2	Gln	-4,8	-2,5
Met	4,8	7,1	Asp	-8,2	-2,8
Val	2,7	3,3	Glu	-16,9	-7,5
Pro	6,1	8,0	-NH ₂	2,4	-0,4
Thr	2,7	1,5	-COOH	-3,0	6,9
Arg	0,8	-4,5	-CONH ₂	7,8	5,0
Ala	0,5	-0,1	Glp	1,1	-2,8
Gly	0,0	-0,5	H ₃ CO-	5,6	3,9
His	-3,5	0,8	Tyr szulfát	10,9	6,5

5. táblázat
Peptid retenciós idők becslése

Peptid	Retenciós idő (perc)		Hiba (perc)
	számított	talált	
Met-enkefalin	18,4	19,0	-0,6
Leu-enkefalin	20,9	22,0	-1,1
ACTH ₃₄₋₃₉	27,0	31,0	-4,0
ACTH ₄₋₁₁	33,1	30,0	3,1
Angiotenzin II	27,4	23,0	4,4
Substance P ₄₋₁₁	33,1	33,0	3,1
Oxitocin	27,4	23,0	4,4
α-MSH	27,3	26,0	1,3
Gasztrin	26,8	28,5	-1,7
Glukagon	39,7	36,0	3,7
β-Endorfin	41,5	34,0	7,5

A retenciós idő („prediction”) előrejelzés, illetve számolás azóta további pontosítást nyert, és ma már komoly szerepe van az ismeretlen peptidkeverékek analízisében /13--20/, melyet számítógépes programok is segítenek /21, 22/.

Minél inkább hidrofób tulajdonságú a peptid, annál nagyobb retenciós idővel eluálódik az RP-oszlopról.

Az elúció sorrendje megfelel a Rekker-konstansok összegének összehasonlításából nyert sorrendnek, illetve O'Hare és Nice megállapítása szerint a peptidek leghidrofóbabb aminosavai Rekker-konstansainak összegével függ össze /4/.

Az α -amino csoport nagymértékben hozzájárul a peptidek retenciós viselkedéséhez, melyet az N-terminális aminosav-oldallánc hidrofobicitásának befolyásolásával ér el (növelheti, illetve csökkentheti azt). E tényről Sereida, Mant, Quinn és Hodges /56/ állapította meg. A hidrofób kölcsönhatásokon alapuló RP-HPLC-ben kezdettől fogva nagy erőfeszítéseket tettek, hogy egy adott peptid hidrofób és hidrofil aminosav-összetételéből az optimális eluensre és kromatográfiás feltételekre következtessenek. A retenciós idő számolásának (becslésének) óriási jelentősége van. A várható retenciós idő ismerete nagyon leegyszerűsítheti a megfelelő kromatográfiás körülmények kiválasztását és peptidkeverékek esetén a tisztánlátást (analitikai és preparatív esetben is). Többféle predikciós módszert dolgoztak már ki.

A módszerek feltételezett alapja az, hogy aminosavak hozzájárulása a retencióhoz additív, és a retenciós idő lineárisan függ ezek összegétől:

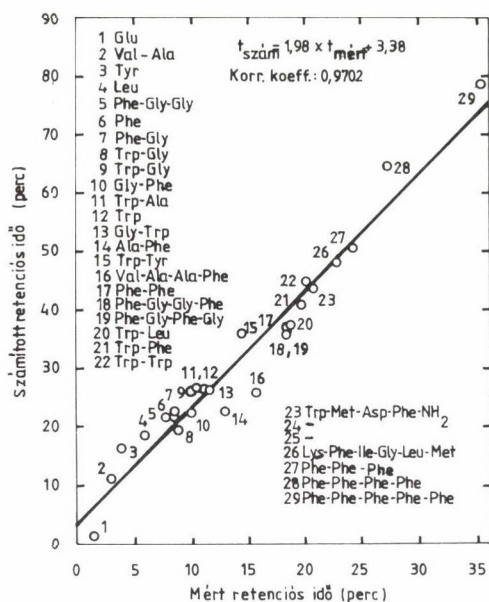
$$t_R = A \sum_j D_j n_j + B,$$

t_R -- a peptid retenciós ideje,

D_j -- a peptidet felépítő aminosavak retenciós konstansa,

A és B -- állandók.

Molnár és Horváth 1977-ben kimutatta, hogy adott kísérleti feltételek mellett a peptidek elúciós sorrendje kiszámolható. LiChrosorb RP-18 oszlopról növekvő CH_3CN koncentrációval peptideket eluálva megállapították, hogy a fenilalanin és oligomerjeinek retenciós ideje lineárisan függ a tagszámától /1/. Jó egyezést találtak a retenciós idők és az oldallánc Rekker-féle hidrofobicitás-értékeinek összege között. A Rekker-konstansok a szabad aminosavak víz--oktanol megoszlási hányadosán alapszanak /3/. O'Hare és Nice 15-nél kisebb tagszámú peptidekre azt találta, hogy a peptidek elú-



2. ábra. Mért és számított retenciós idők összehasonlítása peptidek RP-HPLC-jében /23/

ciós sorrendje a Rekker-konstansok összegeinek sorrendjével egyezik. Eljárásukat a gyakorlati példák alapján úgy módosították, hogy az 5 legnagyobb hidrofobicitású egység (azaz: Trp, Phe, Leu, Ile és Tyr) összegével kell számolni (RI_5) /4/. Úgy találták, hogy reprodukálható eredmény alacsony pH-jú eluensekkel érhető el.

Peptidek HPLC-s retenciós idejének tervezésében Meek végzett kiemelkedő munkát. Mivel a retenciós meghatározásában a fő tényező a hidrofobicitás (akár izokratikus, akár gradiens körülmények között is), numerikus analízis segítségével megoldotta, hogy a peptidek elúciós sorrendjének meghatározásánál csak bizonyos koeficienseket kelljen számításba venni. Ezen koeficiensek az egyes aminosavak oldalláncainak effektív retenciós hozzájárulását jelentik /5, 9/. A glicin és oligomerjei RP-szilikán vizes (pH 2,5) vagy vizes-szerves eluenssel csak csekély retenciót mutatnak, ami arra utal, hogy a peptidlánc hozzájárulása a retenciós folyamathoz csak nagyon kis mértékű. A peptidek oligoglicin származéknak tekinthetők, így tulajdonképpen az oldallánccok hozzájárulásával alakul ki az adott peptid retenciós viselkedése.

Huszonöt peptid Bio-Rad ODS oszlopon, 0,1 M NaClO₄-60% CH₃CN/0,1 M NaClO₄ gradienssel mért retenciós idejéből számítógépes programmal az egyes aminosavak retenciós koeficienseit változtatva elérték, hogy az adott szek-

venciáknál maximális egyezés legyen a mért és számított értékek között. Aromás és alifás oldalláncú aminosavak pozitív hozzájárulást mutatnak a retencióhoz, mely a pH-val alig változik. A savas oldalláncú aminosavaknak jelentős a negatív hozzájárulásuk, ami az ionizáció (disszociáció) mértékének növekedtével emelkedik. Bázikus és neutrális egységek csak kismértékben befolyásolják a retenciót.

Jó korrelációt találtak az aktuális és számolt retenciós értékek között. Más oszlopokon (Waters, Lichrosorb, Du Pont) is hasonló értékeket találtak, és a számított értékek sok esetben jól egyeztek az irodalomban közölt retenciós adatokkal. Húszas tagszámgig az átlag hiba 4 perc volt. Később Meek és Rosetti a Bio-Rad ODS oszlopon 100 peptidet kromatografált lineáris acetonitril gradienssel 0,1% H_3PO_4 jelenlétében, 0,1 M NaClO_4 -ből vagy 0,1 M Na_2HPO_4 -oldatból kiindulva. Ezen az alapon egy tökéletesített retenciós koeficiens listát tettek közzé. A kétféle eluenssel nyert adatok hasonlóak voltak (7. táblázat), de a bázikus csoportok (Lys, Arg, His és szabad $\alpha\text{-NH}_2$) negatívabb hozzájárulást jelentenek foszfát-mozgófázis használata esetén /6/.

Meek retenciós koeficienseinek felhasználásával számos kutatócsoport végzett retenciós idő-predikciót:

- a) Hearn /24/ jó egyezést talált a Cys-Ala-Gly-Tyr C-terminális dipeptid analógjainak retenciós ideje és az oldallánc hidrofobicitás-értékek között, valamint 3 szintetikus angiotenzin analóg esetén is.
- b) Wehr /12/ enkefalin analógokat MicroPak MCH-10 oszlopon vizsgálva azt tapasztalta, hogy a Met-, (D-Ala²)-Met és Leu-enkefalinok a Rekker-összeg növekvő sorrendjének megfelelően elválódtak (1. ábra).
- c) Browne /13/ patkányagy egyik lebenyéből 25 peptidet izolált (μ Bondapak C_{18} oszlop, 0,1% TFA és 0,13% heptafluorvajsav ionpár képzők jelenlétében acetonitril gradienssel) a retenciós koeficiensek alapján számolt retenciós időben. A két ionpárképző esetén a retenciós koeficiensek eltérőek voltak, de mindkét esetben jó egyezést találtak a számított és mért értékek között. Browne a retenciós értékeket inkább acetonitril koncentrációban, mint elúciós időben fejezte ki, s így adatai még hasznosabbak lettek. A mért és számolt értékek eltérése CH_3CN -ben kifejezve 0,28 és 0,48%, vagy 0,9 és 1,6 volt a két különböző rendszerben. Browne és Meek retenciós koeficienseit nehéz közvetlenül összehasonlítani, mert más egységekben számoltak.

6. táblázat

Peptidek mért és számított retenciós idejének összehasonlítása /6/

No.	Peptid	Retenciós idő (perc)			No.	Peptid	Retenciós idő (perc)		
		Mért	Számított				Mért	Számított	
1.	GGG	1,8	1,3 ^a	(1,9) ^b	40.	Ac-ADQL	18,2	16,6	(17,8)
2.	PG	2,5	1,3	(2,3)	41.	LFK	18,2	19,4	(16,2)
3.	ARKM	2,8	1,0	(2,0)	42.	IAEFK	19,5	20,7	(19,6)
4.	TEEQ	5,0	4,7	(5,2)	43.	ADIDGGQGVN	19,8	21,1	(22,4)
5.	GL-NH	5,3	5,5	(5,2)	44.	VFDKDGNGYI	20,2	19,0	(19,7)
6.	Ac-A	6,1	6,5	(6,8)	45.	ISAAELR	20,3	21,0	(20,1)
7.	MTAK	6,5	8,0	(6,4)	46.	FESNFTQAT	20,3	19,0	(19,4)
8.	NLC	6,6	7,0	(6,9)	47.	ELGTVMR	21,2	21,0	(19,2)
9.	MARK	7,5	10,3	(9,3)	48.	GHHEALK	21,3	18,9	(17,2)
10.	MAR	8,8	5,3	(7,2)	49.	WNC*NDGR	21,4	22,1	(24,9)
11.	YK	8,0	6,0	(7,5)	50.	LQDMINE	22,0	21,0	(20,7)
12.	TPGS	8,1	7,6	(7,3)	51.	FVQMTAK	22,5	23,6	(22,8)
13.	KYE	8,2	7,7	(9,4)	52.	WNC*	23,5	23,4	(24,5)
14.	GY	8,5	9,9	(8,8)	53.	QIAEFK	23,8	21,3	(20,9)
15.	TEAE	9,2	10,7	(10,3)	54.	Ac-ADQLTEEQIAE	24,0	25,7	(26,0)
16.	EY	9,6	9,3	(9,1)	55.	RSLGQNPTAEALQDM*	24,0	25,2	(25,1)
17.	HLK	9,8	12,9	(10,6)	56.	MIREADIDGGQVNYEE	24,8	27,6	(29,7)
18.	FK	9,9	11,4	(10,8)	57.	FLTMAR	25,1	25,3	(24,9)
19.	IRE	10,3	12,2	(11,7)	58.	VDADNGTIOFPE	25,3	24,5	(23,8)
20.	PL	10,3	13,8	(11,2)	59.	HVMTLTDEEVDEM*	25,7	28,1	(27,7)
21.	IAE	10,9	13,1	(10,9)	60.	LGTVMRSLGQNPTAEAE	25,8	27,5	(27,4)
22.	GF	11,5	14,1	(11,9)	61.	SALLSSDITASVNC	26,0	26,4	(25,9)
23.	KMKDT	11,5	9,9	(13,7)	62.	NTDGSTDYGILQINS	26,9	27,6	(27,9)
24.	AFR	12,0	13,5	(12,9)	63.	VEADVAGHGQDILIR	26,9	29,0	(28,7)
25.	DIAAK	12,0	11,7	(13,1)	64.	FLTMARKMKDITDSE	27,0	29,1	(30,7)
26.	QIAE	12,0	14,2	(11,0)	65.	LRHVMTNLGEK*LTDE	27,0	24,7	(24,8)
27.	NIPC	12,4	11,5	(11,6)	66.	VTVPVLVSDAEC**R	27,3	27,0	(26,1)
28.	ASEDL	13,0	11,9	(12,7)	67.	VFDKDGNGYISAAELR	27,5	28,5	(30,1)
29.	EAFR	13,5	14,5	(14,3)	68.	AFRVFDKDGNGYISAAE	28,6	29,3	(31,2)
30.	FDR	13,8	12,6	(12,8)	69.	LRHVMTNLGEK*LTDEEVD	28,6	29,6	(30,8)
31.	VFDKD	14,8	19,0	(19,7)	70.	VFDKDGNGYISAAEL	29,0	28,5	(29,5)
32.	FKE	15,0	12,5	(12,5)	71.	GYSLGNWVC	29,1	29,1	(29,6)
33.	KVFGFR	15,6	15,5	(15,6)	72.	IREADIDGGQVNYEEFVQM*	29,2	28,8	(30,5)
34.	SLGQN	15,8	17,4	(16,9)	73.	Ac-ADQLTEEQIAEFK	29,2	27,7	(28,4)
35.	GW	16,3	15,5	(15,3)	74.	EAFSLFDKDGDTITTK	30,0	31,4	(31,5)
36.	MIRE	16,5	16,9	(16,3)	75.	ALELFR	30,2	25,4	(24,6)
37.	SHPET	16,7	19,2	(17,5)	76.	AFSLFDKDGDTITTK	30,4	31,4	(31,5)
38.	HGLDN	17,0	18,0	(17,6)	77.	HVMTNLGEK*LTDEEVDEMIR	33,5	31,0	(32,5)
39.	WY-NH2	17,1	16,6	(17,4)	78.	NKALELFRKDIAAKYKELGYQG	34,2	34,0	(37,3)
79.	PGYPGVYTEVSYHVDWIK						34,8	34,5	(36,7)
80.	DDYGADEIFDSMIC**AGVPEGK						35,9	34,8	(37,1)
81.	EADIDGGQVNYEEFVQMTAK						37,2	31,2	(33,5)
82.	INEVDADNGTIOFPEFLTM						37,5	33,9	(34,1)
83.	KDITSEEEIREAFRVFDKDGNGYISAAELRHVMTNLGEK*LTDEEVDEM*						37,8	40,6	(45,8)
84.	IILHENFDYDLNDNISLLK						38,5	38,1	(40,8)
85.	ASSTNLKDILADLIPKEQARIKTRQQHGNTVVGQITVDM						39,0	40,3	(43,7)
86.	HGVTVLTAIGAILK						40,5	32,1	(30,6)
87.	Ac-ADQLTEEQIAEFKEAFSLFDKDGDTITTKELGTVMR						42,1	41,3	(44,6)

6. táblázat (folytatás)

No.	Peptid	Retenciós idő (perc)		
		Mért	Számított	
88.	SQLSAAITALNSESINFARAYAEIGHRTKYWELIYEDC**M*	42,3	42,9	(47,5)
89.	Ac-ADQLTEEQIAEFKEAFSLFDKDGDTITTKELGTVM*	42,8	41,4	(45,4)
90.	SLGQNPTAEALQDMINEVDADNGTIDFPEFLTM	44,0	39,0	(42,3)
91.	YLEFISEAIIHVLHSR	45,0	36,5	(38,2)
92.	MARKMKDTSDEEEIREAFRVFDKDGNGYISAAELRHVMTNLGEK*LTDEEVDEMI READIDGGQVNYEEFVQM*MTA	45,5	46,0	(53,8)
93.	NGLAGPLHGLANQEVLVLTQLQKEVGKDVSEKLRDYIWNLTNSGRVVPGYGH AVLRKTDPRYTC**QREFALKHLPHDPM*	45,5	50,3	(53,8)

^a és ^b pufferrendszerek /6/

- d) Hearn és Grego /25/ a μ Bondapak C₁₈ oszlopon peptidekre meghatározott k' értékeket hasonlított össze a lineáris regresszióval számítógépen kapott Rekker--Meek-adatokkal. A két sorozatban elvégzett méréseikben a jó egyezések mellett problémás eltérések is adódtak.
- e) Wilson /26/ különböző porusátmérőjű (100--300 Å) oszlopokkal pH 2,2-nél és 7-nél dolgozott. Meek és Rosetti puffereit /6/ használva az általuk megadott koeficienseket is használni tudta pH 2,2-nél. Ha a hidrofobicitás-értékeket más eluens rendszerben, például piridininformiát vagy acetát/i-propanol eluensben határozta meg, az elúciós sorrend predikciója nem adott kielégítő eredményeket.
- f) Gazdag és Szepesi a Meek-féle „előrejelzést” izokratikus elúciónál tanulmányozták /27/ különböző eluensekkel. ACTH-származékok mért és számított kapacitásfaktorai között közel lineáris összefüggést találtak két különböző eluensrendszer alkalmazásával. Más polipeptideknél hasonló jó egyezést kaptak. Arra a következtetésre jutottak, hogy a Meek-értékek átvihetők más eluensrendszerre is, s ezáltal segíthetnek a polipeptidek elválasztásához szükséges kromatográfiás rendszer kiválasztásában.
- g) Desiderio és munkacsoportja /28/ az agyalapi mirigy dipeptidjeinek mérésénél a t_R és a Rekker-konstansok (RI), valamint az öt legnagyobb hidrofobicitású aminosav értékeinek figyelembevételével készült RI₅ összeget hasonlították össze: az előzőnél kettő, az utóbbinál egy pár esetben mutatott a gyakorlat fordított elúciós sorrendet. A hibalehetőségek mellett felhívják a figyelmet, hogy a peptid RP-HPLC-ben alkalmazott elv szoros párhuzamot mutat a gázkromatográfiában az aminosavak retenciósindex-incrementumainak integráljával. A méréseket az oligopeptidek reduk-

ciójával készült dideuteroperfluor-alkil-poli-amino alkoholok O-trimetil-szilil származékaival végezték /29/.

Bár a legtöbb kromatogramban a peptidek elúciós rendje kifejezhető az őket felépítő aminosavak hidrofobicitásának függvényében, vannak eltérések is /30/. Például a $(\text{Gly}^1)\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ gyorsabban eluálódik, mint a $(\beta\text{-Ala}^{10})\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$, valamint az $\text{ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ és a $(\beta\text{-Ala}^{10})\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ is fordítottan viselkedik a várthoz képest. Ha egy aminosavat enantiomerjével helyettesítjük, a molekula konformációja is megváltozik, és ez nagy különbséget okozhat az epimerek megoszlási hányadosában (például $(\text{Ala}^{10})\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ és $(\text{D-Ala}^{10})\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ jól szeparálhatók). A $(\text{Lys}^3, \text{Ser}^{11})\text{-ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ és az $\text{ACTH}_{1-18}\text{-NH}_2$ szintén elválasztható kromatográfiásan, noha az aminosav-összetétel ugyanaz. Ennél a párnál az aminosavsorrend (a szekvencia) eltérő. Az aminosavcserével valószínűleg megváltozott a peptid konformációja, s ezáltal az álló fázishoz való affinitás is.

Wehr /31/ nagyon jó egyezéseket talált a Rekker-alapon számolt hidrofobicitás és az RP-18 oszlopon mért organikus oldószer-koncentráció között ($k' = 2$ -nél). Harmincnál nagyobb aminosav tagszámú peptideknél ez az egyezés megszűnik. A szekunder és tercier szerkezetek feltehetőleg arra törekcsenek, hogy a kölcsönhatásra képes peptidfelszínről eltávolítsák a hidrofób részeket, s ez megváltoztatja a várt kromatográfiás viselkedést is.

Su és társai /32/ 57 különböző peptid $\mu\text{Bondapak C}_{18}$ oszlopon nyert adatait használva kétféle numerikus analízissel vizsgálták egy szolvofób modellre vonatkozó explicit feltételeket. Jó korrelációt találtak a mért és számolt k' értékekre (mindkét módszerrel), de az adatpontok illesztése eltért az egyenestől, melyet kizárólag a szolvofób modell alapján számoltak. Ebből arra következtettek, hogy a számítások során nem vettek figyelembe néhány tényezőt, például az elektrosztatikus és hidrogénhíd-kötésen alapuló kölcsönhatásokat, melyek felléphetnek egy ionos csoportokat tartalmazó peptid poláros mozgó és szénhidrogén álló fázis közötti megoszlása során.

Néhányan tanulmányozták az RP-töltetek felszíni heterogenitását is. A szabad peptidek még jól fedett („capped”), nagy borítottságú (magas széntartalmú) alkilszilikákon is kettős retenciós viselkedést mutatnak, amit az $\ln k'$ -eluens összetételgörbe kétmaximumú konkáv jellege támaszt alá. Ezért a viselkedésért a szolvofób-szilanolofil kölcsönhatások a felelősek /33, 34/. Specifikus szolvatációs hatások adott peptidek esetén divergenciát okozhatnak a szelektivitásban. Az viszont nem valószínű, hogy a szorpciós folyamatok említett hatásai állandóak a különböző peptidekre. Nagyobb peptideknél,

ahol a szekunder és terciér szerkezeti tényezők nagyon fontosak, az eltérések is nagyobbak lesznek egy-egy additív tulajdonság várt értékeinél.

Sasagawa /14/ újra vizsgálat alá vette a retenciós konstansokat, melyeket mintegy 100 peptid μ Bondapak C_{18} oszlopon, vizes TFA eluenssel végzett kromatográfiájából nyertek. Meek és O'Hare-től eltérően exponenciális összefüggést találtak a retenciós idők és konstansösszegek összefüggésére:

$$T_R = A \ln (1 + \sum_j D_j n_j) + C.$$

A nyilvánvaló különbség egyszerűen a vizsgált peptidek méretében rejlik: Meek nem vizsgált 30-nál nagyobb tagszámú peptideket. Ugyanakkor Sasagawánál is lineáris az összefüggés az elúciók első 20 percében. Nem lineáris egyenlete széles mérettartományban is pontosan leírja a retenciós idők aminosavösszetételtől való függését. Wilson /35/ szerint RP-8 és RP-18 oszlopokon az eltérések lényegében függetlenek a hidrofobicitástól és az 1-propanol koncentrációtól. A 18-nál hosszabb tagszámú peptidek — függetlenül a konstansok eredetétől — gyorsabban eluálódtak a vártnál. Kromatográfiás rendszerében az egzakt predikció nehéz volt. Nice /36/ a polipeptideknél használt hidrofobicitás-adatokat használta fel fehérjék elúciós sorrendjének predikciójához, s néhány kivételtől eltekintve általánosnak találta az összefüggést. Ennek okát a konformációs különbségekben valószínűsítette. Grego /37/ a többféle rendszerben megfigyelt eltérések okát a szelektivitások különbözőségében látta: foszfát- és TFA-alapú eluensek jó korrelációt adtak, de egy foszfát puffer-piridin formiát rendszerrel nyert adat összehasonlítása már nagy eltérést mutat. Véleménye szerint, ha minden más kromatográfiás feltétel azonos, a deviációk a pufferhatások különbözőségére vezethetők vissza. Annak elérésére, hogy két különböző kromatográfiás rendszer esetén a kromatográfiás adatok kölcsönösen használhatók legyenek, a számolásoknál a szelektivitások különbözőségét figyelembe kell venni. Grego ezt több esetben meg is tette /37/, s így az adatok különböző feltételekre átalakíthatók lettek.

Sasagawa /38/ PRP-1 oszlopot (szférikus, porózus polisztirol-divinilbenzol kopolimer) alkalmazott peptidek RP-HPLC-s elválasztására. A 47 peptid adataiból számolt retenciós állandók jelentősen eltértek a C_{18} -szilika oszlopon kapottaktól, jelezve, hogy bonyolult peptidkeverékek elválasztására a kétféle oszloptípus kombinálása még további lehetőséget ad.

7. táblázat

Aminosavak relatív hidrofobicitás-értékei (irodalmi adatok gyűjteménye)

Aminosav	3	5 ^a	5 ^b	6 ^c	6 ^d	16	13 ^e	13 ^f	14
Alanin	0,53	0,5	-0,1	1,1	1,0	-0,3	7,3	3,9	0,13
Arginin	-0,82	0,8	-4,5	-0,4	-2,0	-1,1	-3,6	3,2	0,26
Aszparagin	-1,05	0,8	-1,6	-4,2	-3,0	-0,2	-5,7	-2,8	-0,45
Aszparaginsav	-0,02	-8,2	-2,8	-1,6	-0,5	-1,4	-2,9	-2,8	0,10
Cisztein	0,93								
Cisztin	1,11	6,8	-2,2	7,1	4,6	6,3	-9,2	14,3	0,27
Glutaminsav	-0,07	-16,9	-7,5	0,7	1,1	0	-7,1	-7,5	0,27
Glutamin	-1,09	-4,8	-2,4	-2,9	-2,0	-0,2	-0,3	1,8	0,36
Glicin	0	0	-0,5	-0,2	0,2	1,2	-1,2	-2,3	0,22
Hisztidin	0,23	3,5	0,8	-0,7	-2,2	-1,3	-2,1	2,0	0,34
Izoleucin	1,99	13,9	11,8	8,5	7,0	4,3	6,6	11,0	1,38
Leucin	1,99	8,8	10,0	11,0	9,6	6,6	20,0	15,0	1,34
Lizin	0,52	0,1	-3,2	-1,9	-3,0	-3,6	-3,7	-2,5	0,05
Metionin	1,08	4,8	7,1	5,4	4,0	2,5	5,6	4,1	0,85
Fenilalanin	2,24	13,2	13,9	13,4	12,6	7,5	19,2	14,7	1,71
Prolin	1,01	6,1	8,0	4,4	3,1	2,2	5,1	5,6	0,48
Szerin	0,56	1,2	-3,7	-3,2	-2,9	-0,6	-4,1	-3,5	0,18
Treonin	-0,26	2,7	1,5	-1,7	-0,6	-2,2	0,8	1,1	0,12
Triptofán	2,31	14,9	18,1	17,1	15,1	7,9	16,3	17,8	2,34
Tirozin	1,70	6,1	8,2	7,4	6,7	7,1	5,9	3,8	1,23
Valin	1,46	2,7	3,3	5,9	4,6	5,9	3,5	2,1	0,38

^a pH 7,4^b pH 2,1^c NaClO₄ rendszer^d NaH₂PO₄ rendszer^e TFA rendszer^f HFBA rendszer

A predikciós módszer gyakorlati hasznosítását jól alátámasztják Browne eredményei /39/, aki patkány agyalapi mirigyének középső lebenyéből γ_3 -melanotropint izolált HPLC-vel úgy, hogy a DNA-módszer szerinti szekvencia alapján számolt 9--12 perc közötti értéknek megfelelően a 10 percnél látott UV aktív frakciót gyűjtötték. A frakció ismételt kromatográfiával egy csúcsnak mutatkozott és szekvenciája — egyetlen lizinegység kivételével — egyezett a DNA-szekvenciából következtetett aminosav-sorrenddel.

Helyzet- és sztereoisomer esetekben kevésbé megbízhatóak az eredmények. Pietrzyk /5, 6, 42, 43/ már kis peptideknél is igen nagy eltéréseket ta-

lált szekvenciaizomerekre, amikor a hidrofób és ionos csoportok távol vannak egymástól a peptidláncban. A molekulaalak ezeknél még nem döntő tényező a retenció meghatározásában. Nagy peptideknél a szekunder és terciér szerkezeti hatások csökkentik a hidrofób részek hozzáférhetőségét, és így a predikció pontossága is kisebb lesz.

Az utóbbi időben a retenciós idő előrejelzése (predikció), illetve számolás jelentős finomításokon és pontosításon ment keresztül, s ma már racionális szerepe van a peptidkeverék-minták analízisében /14--20, 34--39, 44/. A módszert számítógépes programok segítik /16--18, 21, 22, 44--46/, s a korrelációs koeficiens már nagyobb, mint 0,92 /46/. A predikciós módszer sokoldalú felhasználást nyert a szerkezetkutatásban /46/:

- szekvenciaanalízisnél adott aminosav jelenléte bizonytalanság esetén megerősíthető vagy kizárható;
- lehetővé teszi a peptid HPLC optimálását: választ ad arra, hogy hol várható egy peptidcsúcs megjelenése a kromatogramon, illetve egyáltalán az adott rendszerben elválódhat-e a peptid, azaz mikor kell erősebb eluensre váltani /47/.

Ostresh szerint a számított és mért adatok közti eltérés elsősorban konformációs tényezőkre vezethető vissza. Körülbelül ezer, 4--30 tagszámú peptid (!) vizsgálata során 21%-nál talált 1 percnél, és 18%-nál 5 percnél nagyobb eltérést a mért és számított értékek összehasonlítása során. Ezek alapján konformációs faktorokat építettek a retenciós koefficienseket tartalmazó egyenletekbe, hogy növeljék a számítások pontosságát /48/. Hasonló módon járt el Chabanet és Yvon is /49/.

Jinno és csoportja elsősorban kis peptidok RP-HPLC-beli retencióját számította számítógépes program segítségével /20, 22/ a $\log k' = AR' + Q$ általános összefüggésből kiindulva a

$$\log k' = \sum_{i=1}^d A_i R'_i + Q'_i$$

egyenlet alapján, ahol

R'_i = az i-edik aminosav retenciós paramétere,

Q'_i = az i-edik aminosav állandója,

A_i = különböző érték az i-edik aminosav környezetétől függően.

8. táblázat

Aminosavak retenciós paraméterei /84/

Aminosavak	R'
alanin	0,052
arginin	0,119
aszparagin	-0,049
aszparaginsav	-0,017
cisztein	0,170
glutaminsav	0,119
glutamin	0,024
glicin	-0,084
hisztidin	0,033
homoszerin	0,024
izoleucin	1,270
leucin	1,313
lizin	-0,073
metionin	0,938
fenilalanin	1,792
prolin	0,395
szerin	-0,084
treonin	0,086
triptofán	2,280
tirozin	1,305
valin	0,741

Ennek megfelelően egy tetrapeptidre vonatkozó retenciós idő predikciója a

$$\log k' = A R'_a + B R'_b + C R'_c + D R'_d + E$$

egyenlet alapján számítható, ahol A, B, C, D és E -- állandók, R' -- a peptidlánc szerkezetén belüli helyzetnek megfelelő érték.

Jinno nevéhez fűződik a kvantitatív szerkezet--retenciós összefüggés az ún. QSSR (a QSAR elnevezési analógiát alkalmazva) koncepciónak javaslata /50/. Módszerüket az aminosavak OPA-származékaira /51/ és PTH-aminosavakra /52/ is kidolgozták, gradiens, áramlási sebesség és hőmérséklet-programozás beszámításával. Guo és társai /16, 17, 46/ a retenciós koefficienseket szintetikus modell-peptidek aktuális retenciójának méréséből határozták meg lineáris gradiens mellett úgy, hogy két aminosavat a 20 másikkal szisztematikusan helyettesítettek. Így az egyes aminosavak hozzájárulását a retenciós időhöz pontosabban figyelembe tudták venni. Wilce és társai 2106 peptid retenciós értékeit tartalmazó adatbázisból kiindulva vizsgálták az egyes aminosavak retenciós koefficienseit számos töltet- és eluensösszetétel ese-

tén. Megállapították, hogy minimum 100 peptid statisztikus analízise szükséges megbízható koeficiensértékek számolásához /53/. Hanson vizsgálatai szerint a polipeptid retenciót nemcsak az állófázis hidrofobicitása vagy polaritása szabályozza, hanem a ligandok (a peptidlánc és az oldalláncok) mozgékonyága és szterikus hatások is /54/. A konformációs átalakulások és kromatográfiás relaxációk a csúcshézagok változásából figyelhetők meg, így nyomon lehet követni a peptid szekunder szerkezetének hatását a retenciós viselkedésre, azaz a peptidek konformációs dinamikáját az RP-HPLC-ben /55/.

Összefoglalás

Peptidek kromatográfiás tulajdonságait az aminosavösszetétel, szekvencia, töltés, molekula-méret, konfiguráció és konformáció határozza meg. A hidrofób kölcsönhatásokon alapuló fordított fázisú HPLC-ben többféle predikciós módszert dolgoztak ki a retenciós idők számolására és tervezésére. A módszer alapja az, hogy az aminosavak relatív hidrofobicitási hozzájárulása a retencióhoz additív, és a retenciós idő lineárisan függ ezek összegétől. A számítások nagyfokú finomításon és pontosításon mentek keresztül, melyeket számítógépes programok is segítenek.

Summary

Peptide retention in reversed-phase chromatography depends on the amino acid composition, sequence, molecular size, length of peptide chain, charge, configuration and conformation. It can be predicted by summing the relative hydrophobic contributions of each constitutive amino acid residue. It was assumed that the contribution of each residue to retention is additive and the retention time is linearly related to the sum of the contribution of each residue. The high correlation between the predicted and observed retention times of peptides has been achieved by computer-assisted prediction systems.

Irodalom

1. Molnár, I.—Horváth, Cs.: J. Chromatogr. 142, 623 (1977).
2. Blondelle, S. E.—Büttner, K.—Houghten, R. A.: J. Chromatogr. 625, 199 (1992).
3. Rekker, R. F.: The Hydrophobic Fragmental Constant. Elsevier, New York (1977).
4. O'Hare, M. J.—Nice, E. C.: J. Chromatogr. 171, 209 (1979).
5. Meek, J. L.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 1632 (1980).
6. Meek, J. L.—Rosetti, Z. L.: J. Chromatogr. 211, 15 (1981).
7. Bull, H.—Breese, K.: Arch. Biochem. Biophys. 161, 665 (1974).
8. Leo, A.—Hansch, C.—Elkins, D.: Chem. Rev. 71, 525 (1971).
9. Pliska, V.—Schmidt, M.—Fauchère, J. L.: J. Chromatogr. 216, 79 (1981).
10. Bigelow, C. C.—Channon, M.: Handbook of Biochem. Mol. Biol. 1, 209 (1976).
11. Di Cesare, J. L.: Chrom. Newsletter 9, 16 (1981).
12. Wehr, T. C.: Varian Instr. Appl. 14, 18 (1980).
13. Browne, C. A.—Bennett, H. P. J.—Solomon, S.: Anal. Biochem. 124, 201 (1982).
14. Sasagawa, T.—Okuyama, T.—Teller, D. C.: J. Chromatogr. 240, 329 (1982).

15. Snider, R. H.—Moore, C. F.—Nylén, E. S.—Becker, K. L.: *Biochromatography* 3, 100 (1988).
16. Guo, D.—Mant, C. T.—Taneja, A. K.—Parker, J. M. R.—Hodges, R. S.: *J. Chromatogr.* 359, 499 (1986).
17. Guo, D.—Mant, C. T.—Taneja, A. K.—Hodges, R. S.: *J. Chromatogr.* 359, 519 (1986).
18. Sakamoto, Y.—Kawakami, N.—Sasagawa, T.: *J. Chromatogr.* 442, 69 (1988).
19. Sasagawa, T.—Sakamoto, Y.—Hirose, T.—Yoshida, T.—Kobayashi, Y.—Sato, Y.—Koizumi, K.: *J. Chromatogr.* 485, 533 (1989).
20. Jinno, K.—Tanigawa, E.: *Chromatographia* 25, 613 (1988).
21. Mant, C. T.—Burke, T. W. L.—Zhou, N. E.—Parker, J. M. R.—Hodges, R. S.: *J. Chromatogr.* 485, 365 (1989).
22. Jinno, K.—Ban, Y.: *Chromatographia* 30, 1 (1990).
23. Molnár, I.—Schoeneshoeffer, M.: In *High-performance Liquid Chromatography in Peptide and Protein Chemistry*. Eds: Lottspeich, F.—Henschen, A.—Hupe, K. P., Walter de Gruyter, Berlin, p. 97 (1981).
24. Hearn, M. T. W.—Bishop, C. A.—Hancock, D. R. K.—Harding, W. S.—Reynolds, G. D.: *J. Liquid Chromatogr.* 2, 1 (1979).
25. Hearn, M. T. W.—Grego, B.: *J. Chromatogr.* 203, 349 (1981).
26. Wilson, K. J.—Van Wieringen, E.—Klausner, K.—Berchtold, M.—Hughes, G. J.: *J. Chromatogr.* 241, 407 (1982).
27. Gazdag, M.—Szepesi, G.: *J. Chromatogr.* 218, 603 (1981).
28. Desiderio, D. M.—Stein, J. L.—Cunningham, M. D.—Sabbatini, J. Z.: *J. Chromatogr.* 195, 369 (1980).
29. Nau, H.—Biemann, K.: *Anal. Biochem.* 73, 139 (1976).
30. Terabe, S.—Konaka, R.—Inonye, K.: *J. Chromatogr.* 172, 163 (1979).
31. Wehr, C. T.—Correia, L.—Abbott, S. R.: *J. Chromatogr. Sci.* 20, 114 (1982).
32. Su, S. J.—Grego, B.—Niven, B.—Hearn, M. T. W.: *J. Liquid Chromatogr.* 4, 1745 (1981).
33. Bayer, E.—Paulus, A.: *J. Chromatogr.* 400, 1 (1987).
34. Bij, K.—Horváth, Cs.—Melandner, W.—Natum, A.: *J. Chromatogr.* 203, 65 (1981).
35. Wilson, K. J.—Honegger, A.—Stötzl, R. P.—Hughes, G. J.: *Biochem. J.* 199, 31 (1981).
36. Nice, E. C.—Capps, M. W.—Cooke, N.—O'Hare, M. J.: *J. Chromatogr.* 218, 569 (1981).
37. Grego, B.—Lamborn, F.—Hearn, M. T. W.: *J. Chromatogr.* 266, 89 (1983).
38. Sasagawa, T.—Ericson, L. H.—Teller, D. C.—Titani, K.—Walsh, K. A.: *J. Chromatogr.* 307, 29 (1984).
39. Browne, C. A.—Bennett, H. P.—Solomon, S.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 100, 336 (1981).
40. Kroeff, E. P.—Pietrzyk, D. J.: *Anal. Chem.* 50, 1353 (1981).
41. Iskandarani, Z.—Pietrzyk, D. J.: *Anal. Chem.* 53, 489 (1981).
42. Iskandarani, Z.—Pietrzyk, D. J.: *Anal. Chem.* 54, 1065 (1982).
43. Iskandarani, Z.—Smith, R. L.—Pietrzyk, D. J.: *Liquid Chromatogr.* 7, 111 (1984).
44. Pietrzyk, D. J.—Smith, R. L.—Cahill, W. R., Jr.: *J. Liquid Chromatogr.* 6, 1645 (1983).
45. Sasagawa, T.—Teller, D. C.: In *Handbook of HPLC Separation of Amino Acids, Peptides and Proteins*. Vol. II., ed. Hancock, W. S., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, p. 53 (1984).
46. Guo, D.—Mant, C. T.—Hodges, R. S.: *J. Chromatogr.* 386, 205 (1987).
47. Uchida, T.—Ohtani, T.—Kosai, M.—Yanagihara, Y.—Noguchi, K.: *J. Chromatogr.* 506, 327 (1990).
48. Stresh, J. M. O.: in *Proceedings of the 12th American Peptide Symposium*, Boston, MA, p. 316 (1991).
49. Chabanet, C.—Yvon, M.: *J. Chromatogr.* 599, 211 (1992).
50. Kaliszan, R.: *Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships*. Wiley-Interscience, New York (1987).
51. Jinno, K.—Tanigawa, E.: *Chromatographia* 23, 675 (1987).
52. Jinno, K.—Yamagami, M.: *Chromatographia* 27, 417 (1989).
53. Wilee, M. C. J.—Aguilar, M. I.—Hearn, M. T. W.: *J. Chromatogr.* 536, 165 (1991).
54. Hanson, M.—Unger, K. K.—Schmid, J.—Albert, K.—Bayer, E.: *Anal. Chem.* 65, 2249 (1993).
55. Hancock, W. S.—Harding, D. R. K.: In *CRC Handbook of HPLC for Separation of Amino Acids, Peptides and Proteins*. Ed.: Hancock, W. S., Vol. I., CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 189 (1984).
56. Sereda, T. J.—Mant, C. T.—Quinn, A. M.—Hodges, R. S.: *J. Chromatogr.* 646, 17 (1993).

TERMÉSZETES ÉS SZINTETIKUS IZOPEPTIDEK
KÉMIAI ÉS BIOLÓGIAI VIZSGÁLATA*

SZÓKÁN GY.¹, TYIHÁK E.², SZENDE B.³, ALMÁS M.¹, KRIZSÁN K.¹

¹ELTE Szerves Kémiai Tanszék

²MTA Növényvédelmi Kutató Intézet

³SOTE I. sz. Kórbonctani Intézet

Munkánk célja természetes és szintetikus izopolipeptidek izolálása, szerkezetvizsgálata és szintézise volt, melynek révén új, hasznosítható, biológiailag aktív anyagokhoz juthatunk. Kutatási elképzelésünk Tyihák E. csoportjának tapasztalataiból és eredményeiből indult ki, akik a korábbi években az anyarozs (*Claviceps purpurea*) szaprofita tenyészeiteinek tápközegéből polibázis jellegű fehérjéket, a klavicepaminokat izolálták, melyek jelentős antitumor és antivirális hatást mutattak különböző in vitro és in vivo vizsgálati rendszerekben [1, 2, 109/].

A *Claviceps purpurea* mellett a *Bacillus subtilis* tápközegéből is sikerült többféle fehérje természetű anyagot izolálni, melyek hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokat mutattak. A klavicepamin polibázis jellegű fehérjékre magas lizintartalom a jellemző (a másik esetben Arg-gazdag frakciók is előfordulnak). Legrészletesebben a klavicepaminok szerkezetvizsgálatával foglalkoztunk, melyek 2–17 000 D molekulatömegűek és 90 mol% feletti lizintartalommal is rendelkezhetnek. A korábbi, dinitrofenilezési eljárás alapján alapuló vékonyréteg-kromatográfiás szerkezetvizsgálatot úgy pontosítottuk, hogy a modern folyadékkromatográfia (HPLC) alkalmazásával kötéstípus-meghatározási eljárást dolgoztunk ki, melynek lényege:

1. Polipeptid danszilezés.
2. Hidrolízis (6N HCl).
3. HPLC.
4. Értékelés.

*Előadás formájában elhangzott az MTA Természetes Polimerek Munkabizottság ülésén.

1. táblázat

Peptid	HPLC csúcsok				Kötéstípus (α - ϵ)
	Dns-Lys	Lys(Dns)	DnsLys(Dns)	egyéb	
Lys-Lys	-	+	+		α
Lys(Lys)	+	-	+		ϵ
Lys(Phe)	+	-	-	Dns Phe	ϵ
Phe-Lys	-	+	-	Dns Phe	α
Lys(Gly)	+	-	-	Dns Gly	ϵ
Gly-Lys	-	+	-	- Dns Gly	α
Poli- α -Lys	-	+	(+)		α
poli- ϵ -Lys	+	-	(+)		ϵ
poli Lys(Ala) _m	(+)	+	(+)	Dns Ala	α , ϵ
klavicepaminok	+	-	+		ϵ

A módszer alapja a lizin α , ϵ és bis-danszil származékainak elválasztása normál és fordított fázisú rendszerekben. A talált származékból lehet következtetni a kötés típusára (1. táblázat). Mivel csak α -Dns-lizint találtunk (kevés bis-Dns-lizin mellett) a mintákban, arra következtettünk, hogy a polilizin jellegű anyagainkban az ϵ -amino csoportok blokkolva vannak, tehát lizin-izopeptidek képezik a klavicepaminok alapvető szerkezeti egységét /14--16/.

A klavicepaminok peptidváza tehát izopeptidkötésű kapcsolódáson alapul. Izozeptidkötés az a peptidkötés, amelyet egy több funkciós aminosav az α funkciós csoportján létesít. Egyrészt a bázisos aminosavak, például a lizin, ornitin, α , γ -diamino-vaajsav, alkalmasak izopeptidkötés kialakítására, másrészt a savas aminosavak, például glutaminsav, aszparaginsav is. Mindkét esetben a peptidkötés nem egy α helyzetű NH_2 és egy α helyzetű COOH csoport között alakul ki, hanem α (amid)-peptidkötésről van szó.

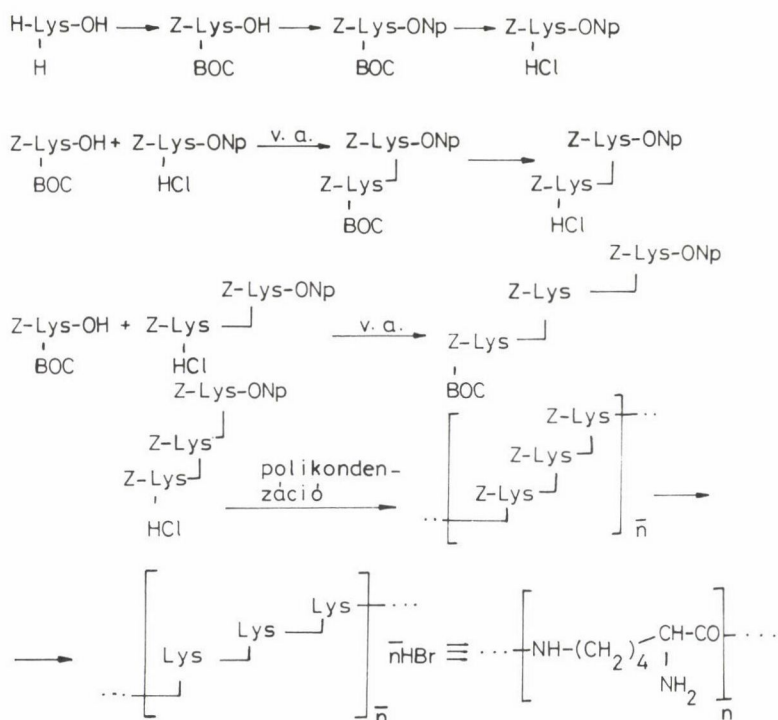
A természetben ritkán, de előfordulnak izopeptid kötések tartalmazó peptidek is mind a diamino-monokarbonsavakból, mind pedig a monoaminodikarbonsavakból felépülő peptidkapcsolatok esetén: így például egyes peptid antibiotikumokban /3, 123--124/, baktériumok sejtfalában /4, 89/, tokanyagában /95/, néhány fehérje (például kollagén, haj) keresztkötéseiként /5, 85, 87, 114, 117, 126/. Napjainkban módosított fehérje-tápanyagokban /25, 30, 50--52/, immunmodulátor hatású elágazó láncú polipeptidekben /53--74, 83, 84/, antigén hordozókban /80--82/ találkozhatunk izopeptid kötéssel. A magyar peptidkémia története tulajdonképpen egy izo-polipeptid kutatásával kezdődött 1937-ben, amikor a *Bacillus anthracis* tokanyagának fő komponensét

Ivánovics és Bruckner izolálták /95/. Szerkezetileg γ -poli-D-glutaminsavnak bizonyult /96, 97/, ami egyszerre több megglepetést is jelentett, mivel mindaddig senki nem mutatott ki D-konfigurációjú természetes aminosavat, sem egyetlen aminosavból álló természetes polimert, s a különleges, γ -peptidkötésre is csak a glutation volt a példa. Szerkezetét igazolták /98/ és szintézissel is bizonyították /99/. Végül arra is fel kell hívni a figyelmet, hogy a peptidek egy nemkívánatos mellékreakciója, az ún. transz-peptidáció mindig izopeptidek képződéséhez is vezet /100--105, 107, 108/. Biopolimerekként is felhasználásra kerültek /113, 115, 120, 122/.

Munkahipotézisünk alapján azt vártuk, hogy a csak lizin monomer egységből izopeptid kötés-elven szintetizált poliizopeptid: a poli- ϵ -L-lizin a klavicepaminokhoz hasonló tumorgátló hatással fog rendelkezni.

Hasonló szerkezetű anyagot már eddig is állítottak elő, készítésére többféle módszert is alkalmaztak: 1. Shima és munkatársa /31, 41--44/ apró részletekre is kiterjedő biotechnológiai tevékenységük során a *Streptomyces albus* mikroorganizmus fermentlevéből izoláltak 25--30 lizin monomer egységből felépülő izopolipeptidet, melynek erős bakteriofág-inaktiváló hatása van. 2. Hull és munkatársai /17/ szintézis segítségével a megfelelően (α -aminocsoportján Z-vel) védett monomer lizin aktívészterének (-OPcp) polikondenzálásával készítettek polidiszperz és alacsony Mw-jű izopolilizint fiziko-kémiai vizsgálatok céljára. 3. Kushawa, Mathur, Balasubramanian és munkatársaik /9/ a következő módon jártak el: ω -polipeptidek készítésénél a kulcsvegyület lehet egy olyan di- vagy tripeptid származék, amelynek ω -aminocsoportja szabad, az α -karboxilcsoport pedig aktiválható. Az aktivált származék alkalmas arra, hogy polikondenzációval polipeptiddé alakítsák. Ennek megfelelően az említett kutatók alkalmasan védett és aktivált aminosavakból lépésenkénti („stepwise”) eljárással védett tripeptid-származékot készítettek, majd a karboxil-védőcsoportot hidrolízissel távolították el, a szabad savat aktiválták. Az utolsó lépésben az ω -aminocsoportról eltávolították a védőcsoportot. Az így készült tripeptid már alkalmas polikondenzációra. Hasonló módon készült izopolipeptid az ornitinből, valamint az α,γ -diamino-vajsavból is /10, illetve 38/. Ezek a vegyületek számos érdekes biológiai hatással: antivirális, interferon-indukáló effektussal rendelkeznek /18/.

A klavicepaminokhoz hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező poli- ϵ -L-lizin előállítására új szintézismódszert dolgoztunk ki. Fő követelményünk: legalább 10 000 DMw-jű polimer készítése az 5--20 000 DMw tartományon belül. Ennek biztosítása céljából egy tripeptid alapvegyület polikondenzá-



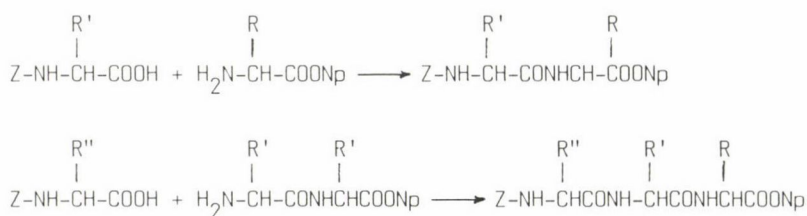
1. ábra. A poli-ε-L-lizin szintézise

ciójára alapoztunk, de a végső, racemizációt okozható hidrolízislépés elkerülése céljából más stratégiát választottunk: a polikondenzációra alkalmas ε-lizin-tripeptid-aktívészter kulcsintermediert ún. „backing off” módszerrel állítottuk elő. Ugyanakkor üzemi szempontokat is figyelembe véve katalitikus hidrogenolízis elkerülése végett a savra érzékeny BOC védőcsoport használatát választottuk. Az eljárás lényege: a tripeptid aktívészter „stepwise” készítése során a megfelelően védett aminosavat már előzetesen aktivált aminosavval vagy dipeptiddel kapcsoljuk úgy, hogy a reakcióban az aktívészter mint átmeneti védőcsoport szerepel. A kapcsolás így történő kivitelezésének előnye, hogy az elkészült tripeptid már eleve aktivált, nem kell külön lépésekben elérnünk ezt (1. ábra). Az eljárást glutamil peptideknél már korábban optimalizáltuk, p-nitrofenilészter mint aktív, átmeneti védőcsoport használatának esetére [12]. Szimultán aktiválással együtt járó karboxilvédelem céljára fenil- és etiltioésztereket már használtak. Ezek a csoportok aktivitás szempontjából közbülső helyet foglalnak el az aktívészterek és karboxil védőcsoportok között, de erős aminolitikus hatásra már könnyen rea-

gálnak. A p-nitrofenilészterek azonban nukleofil reagensekkel ezeknél sokkal gyorsabban reagálnak. Ezért a p-nitrofenilészter mint védőcsoport alkalmazása esetén csak olyan peptidkapcsolási módszert lehet alkalmazni, melynél az átmenetileg létrehozott aktivált származék jóval nagyobb sebességgel lép reakcióba az aminosavkomponensekkel, mint a p-nitrofenilészter aminolízisének sebessége. Ha a reakciósebességek közti különbség nem elég nagy, nem lehet megakadályozni az aktívészter aminolízisét, és ez nem a kívánt irányú peptidkapcsolásokhoz vezethet /12/.

Reakcióidőket illetően az egyes peptidkapcsolási módszerek között lényeges különbségek vannak ugyan még a kapcsolási módszer főbb típusain (például vegyes anhidrides, aktívészterezés stb.) belül is, nagy általánosságban mégis igaz, hogy a p-nitrofenilészterek aminolízisének sokkal gyorsabban acileznek a savkloridok, azidok és vegyes anhidridek. A vegyes anhidrides kapcsolásnál többnyire 1-2 óra, míg a p-nitrofenilészteres kapcsolásnál 12-48 óra szükséges valamely adott mennyiségű peptid aminosavcsoportjának teljes acilezéséhez /12/.

A reakcióidőben megmutatkozó aktivitásbeli különbségek teszik lehetővé az aktívészter-védelem alkalmazását. A reakcióidőbeli különbségeket először Goodman és Stueben /11/ 1959-ben, valamint Goodman, Schmitt és Yphantis /19/ először 1962-ben használta fel aktívészter-komponenssel történő peptidkapcsolásra. Az ún. „backing off”-eljárással benziloxikarbonil aminosavakból és aminosav, illetve peptid p-nitrofenilészterekből olyan oligopeptid-származékokat készítettek vegyes anhidrides és diciklohexil-karbodiimides kapcsolási módszerrel, melyekben megmaradtak a C-terminálison a továbbalakításra alkalmas aktívészter-csoportok:



Az eljárásnak ma már számos alkalmazása ismeretes. Különösen nagy jelentőségre tett szert e szintézismódszer az adott szekvenciárészeket tartalmazó poliaminosavak előállításánál. Újabban többféle triklórfenilészter, penta-klórfenilészter, N-hidroxi-szukcinimidészter-, 8-hidroxi-kinolil-észter- és pentafluorfenilészter-csoportot is többen használtak már, mint aktív C-terminális átmeneti védőcsoportot /12/.

A módszert sikerült kiterjeszteniünk, glutamil peptidek esetében végzett reakciókörülmény-optimalizálás segítségével, más helyzetű karboxil funkciós csoportokra is /12/. Legmegfelelőbb kapcsolási módszernek a vegyes-anhidrides bizonyult. A szisztematikus vizsgálatokkal kidolgozott legmegfelelőbb reakciófeltételeket a következőképpen lehet összefoglalni:

- (a) oldószer: acetonitril,
- (b) anhidridképző reagens: klórhangyasavizobutilészter; tercier bázis: trietilamin (vagy N-metil-morfolin),
- (c) aktiválási idő és hőmérséklet: 15-20 perc, -15°C és -20°C között,
- (d) peptidkapcsolási idő és hőmérséklet: 1,5-2 óra, -10°C és -15°C között,
- (e) az aminoszámot sósóból trietilammal a reakcióelegyben szabadítjuk fel.

Így a 60-80%-os átlagtermeléssel sikerül tiszta végterméket előállítani. Esetünkben a polikondenzációra alkalmas ϵ -lizin-tripeptid aktívésztert állítottuk elő „backing off”-módszerrel. Ez azt jelenti, hogy lizin és lizin peptid p-nitrofenilésztereket acileztünk „stepwise” módon védett lizinszármazékkal egy nagy sebességű kapcsolási módszerrel. A védőcsoportokat úgy választottuk meg, hogy az ϵ -amino csoportok BOC-val (közben eltávolításra kerülnek), a stabil védett α -amino csoportok Z-vel legyenek blokkolva. Így a végén Z-védett polimerhez jutunk, melyről ez utóbbit még el kell távolítani.

Iwai és munkatársai ciklolizineket állítottak elő hasonló módszer segítségével /26--30/.

Az általunk kidolgozott szintézis megfelelően védett és aktivált lizin monomerből indul: Z-Lys-ONp. A terc butiloxikarbonil védőcsoportot trifluor-



ecetsavval lehasítjuk, a lépés terméke sósavas só formájában nyerhető. Ezt az aktívészter-tartalmú komponenst vegyes anhidrides módszerrel acilezzük a megfelelően védett monomerrel: Z-Lys-OH. Így biztosítjuk az első izopeptid-



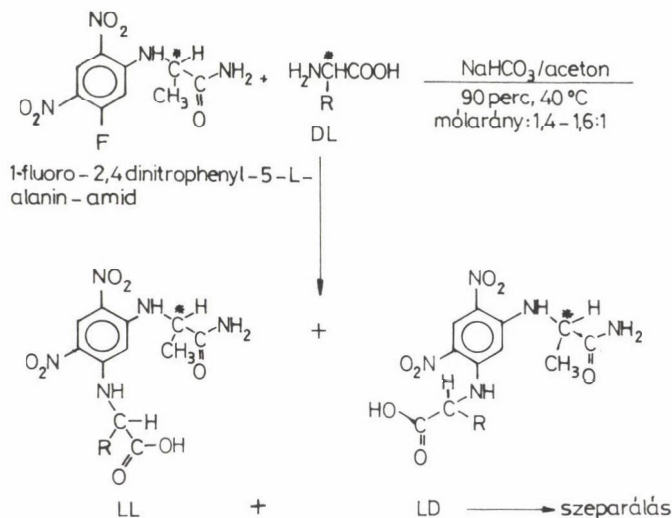
kapcsolatot. A dipeptid fehér, kristályos anyag formájában nyerhető. A továbbiakban a BOC-csoport eltávolítására trifluorecetsavat használva, az előzőekkel azonos körülmények között reagáltatva az aminoszámot az újabb monomer egységgel nyertük a tripeptid aktívészter-származékát. Ismételt trifluorecetsavas BOC-csoport eltávolítással a polikondenzációra alkalmas intermedierhez jutunk. Dimetilszulfidos oldatban hajtjuk végre a polikondenzációt. A végtermékről a Z-védőcsoport jégecetes hidrogénbromiddal távolítható el (1. ábra). Biológiai vizsgálatokra az átcsapással tisztított termé-

kek kerültek. Hasonló tulajdonságú, de kisebb molekulatömegű izopolilizint α -benziloxikarbonil-lizinből közvetlen polimerizálással is készítettünk difenilfoszforilazid segítségével, Nishi /13, 75--78/ módszere alapján /14/.

A megbízhatóan reprodukálható eljárás alkalmazásával különböző molekulatömegű izopolilizinok sorozatát készítettük el /91--94/. A módszert kiterjesztettük más aminosavakra is (Orn, diamino-vajsav, D-lizin stb.). Jellemzésük és szerkezetbizonyító elemzésük során a következő adatokat határoztuk meg: molekulatömeg, polimerizációfok, polidiszperzitás, egyenértékszám, viszkozitás, optikai forgatóképesség, IR-sávok, elem- és csoportanalízis-értékek (Br^{\ominus} , Z, -ONp), GPC-jellemzők. A terminális és kötéstípus meghatározások az általunk kidolgozott danszil-HPLC-módszer szerint történtek. A molekulatömeg és diszperzitásfok meghatározását ultracentrifugás mérésekkel végeztük (Kovács Péter, ELTE Kolloidkémiai Tanszék): 5500--25 600 D közötti móltömegű polibázisokat készítettünk 3,7--6,4 polidiszperzitással.

A polikondenzációval készült végtermékek papírkromatográfiás vizsgálata egyértelműen kimutatta a kisebb tagszámú oligomerek jelenlétét, előállítási módszertől függően. A polilizinek jellemzésére felhasznált CD-spektrum felvételek erős pH-függést mutatnak. Magas pH-nál az antiparallel β -redőzött réteg konformációképehez hasonlít a polimerek spektruma, míg alacsony pH-nál nem tipikus, rendezetlen gombolyag, feltehetően az elektrosztatikus repulzió miatt. A szintézis kulcsanyagait képező intermedier aktív p-nitrofenilészterek vizsgálatára az ONp-tartalom meghatározás mellett HPLC-módszert dolgoztunk ki fordított fázison, (C18) pH=4 puffert tartalmazó eluens rendszerrel /15--16/.

Az izolált anyagokban szereplő D-aminosavak feltérképezése és a szintézis intermedierek, valamint a végtermékek sztereokémiai (optikai) tisztaságának ellenőrzése céljára ugyancsak HPLC-módszert dolgoztunk ki /21/. A HPLC alkalmazása nem ismeretlen izopeptidek analízisében /48, 127, 128/. A racemizáció megállapítása az optikai izomerek szétválasztásán alapszik. Ennek egyik megoldása az, amikor a származékokat, illetve peptideket felépítő aminosavak D és L antipódját szeparáljuk. Ez történhet származékképzés igénybevételével, amikor is a Marfey-reagens, az l-fluoro-2,4-dinitrofenil-5-L-alanin amid az aminosavak optikai izomerjeivel diasztereoizomer N-aril-származékokat ad, melyeket hagyományos HPLC-módszerrel kell szeparálni. A származékok átlagos abszorpciós maximuma 340 nm-nél $\epsilon = 3 \times 10^4$, s így UV-ben nagy érzékenységgel detektálhatók (2. ábra). Marfey 5 aminosavra dolgozott ki eljárást egy RP18-as oszlopon acetonitril-gradienssel. A módszert továbbfejlesztettük /23, 24/:



2. ábra

1. valamennyi fehérjealkotó aminosavra,
2. többkomponensű aminosav-keverékre,
3. szabad és védett szintetikus peptid-hidrolizátumok vizsgálatára,
4. a peptidszintézis kiindulási anyagait jelentő védett aminosav-származékokra.

Eljárásunk lehetővé teszi keverékekben csaknem valamennyi aminosav L és D izomerjének rezolválását. A diasztereoizomer N-aril származékokat RP-HPLC segítségével választottuk el és kvantitatívan mértük. Megfelelő α és R_s értékek elérése céljából a kromatográfiás feltételeket optimáltuk. Alapvonal elválasztásokat sikerült biztosítanunk ODS-Hypersil-6 oszlopon MeOH-0,02 M Na-acetát puffer (pH=4) vagy MeOH-CH₃CN-puffer eluens-rendszerekkel izokratikusan, vagy MeOH gradiens segítségével. A legtöbb esetben az izokratikus turner keverék már kiváló elválasztást biztosított. A peptid mintákban történő meghatározás nemcsak az enantiomerek elválasztását igényli, hanem jó szelektivitást követelt meg a különböző aminosavak szeparálásában, hogy ne zavarják egymás meghatározását. Néhány aminosav (Lys, Arg, His, Cys) több arilszármazékot ad, melyek szintén szeparálандók. Például Lys esetében α , ϵ és bis-aril-Lys-származék képződik. Reagens felesleg alkalmazásával csak a bis-származék jelenik meg a kromatogramon.

2. táblázat

HPLC-adatok

Amino- savak	k'		α	Rs	Eluens-rendszer (v/v)
	L	D			
Phe	7,9	29,5	4,1	7,3	MeOH: puffer 45:55
Phe	36,2	43,8	1,2	7,6	MeOH gradiens 80:20-ban
Ala	2,1	6,1	2,9	8,0	MeOH: CH ₃ CN: puffer 20:10:70:
Leu	21,1	45,4	2,1	14,8	20:10:70
Lys α	5,1	7,2	—	—	20:10:70
Lys ϵ	8,9	8,0	—	—	30:10:60
Lys bis	30,3	36,0	—	—	(D-származékokra)
Val	9,0	40,0	4,4	12,9	20:10:70
Thr	5,8	25,0	4,3	19,2	gradiens
Ser	5,6	10,0	1,7	6,2	MeOH: puffer 20:80
His	11,7	13,8	1,1	11,3	gradiens
Met	8,0	34,5	4,3	17,6	20:10:70
Asp	1,4	3,7	2,6	4,0	20:5:75
Glu	1,8	4,2	2,3	3,4	20:10:70
Gly	8,1				MeOH gradiens* 80:20
Arg	9,8	15,4	1,5	2,7	20:10:70

* (A) 0,02M Na acetát puffer (pH 4)/methanol 4:1 (v/v); sebesség 1 ml/perc
(B) metanol, linear gradiens 1,5 ml (B)/perc, 9 perc után

Az egyes aminosavak racemizációja a minta D-aminosav tartalmának kvantitatív meghatározásával vagy a D/L aminosav arány közvetlen számolásával mérhető. HPLC-rendszerünkben 5-8 pmól volt az enantiomerek detektálási határa. A mérések átlagos hibája $\pm 0,2\%$. A racemizáció (epimerizáció komoly mellékreakciót jelent a peptidszintézisek során. Meghatározásának stratégiája a következő:

1. hidrolízis,
2. származékképzés,
3. RP-HPLC-mérés,
4. kvantitatív értékelés.

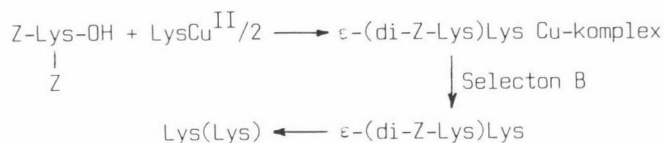
A kromatográfiás adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

Esetünkben a Kushawa-eljárás /9/ reprodukálása során azt találtuk, hogy a tripeptid-észter lúgos hidrolízise jelentős (17-25%) racemizációval jár. A „backing off”-eljárás alkalmazásával elértük, hogy anyagainkban a hi-

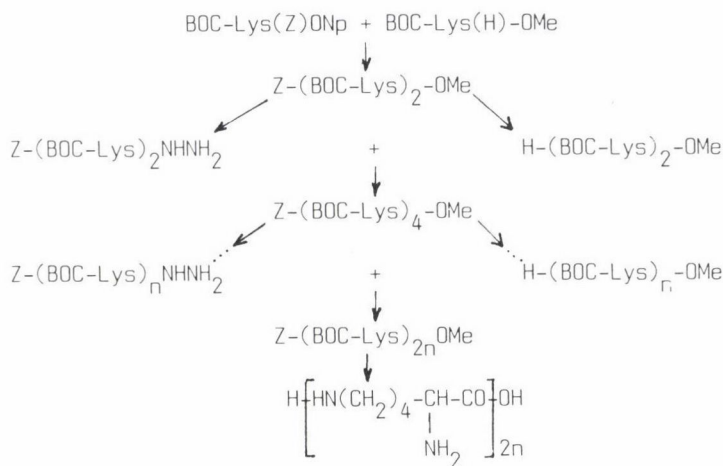
Lizin-izo-dipeptidek:



Szintézispélda:



Oligopeptidek szintézise:

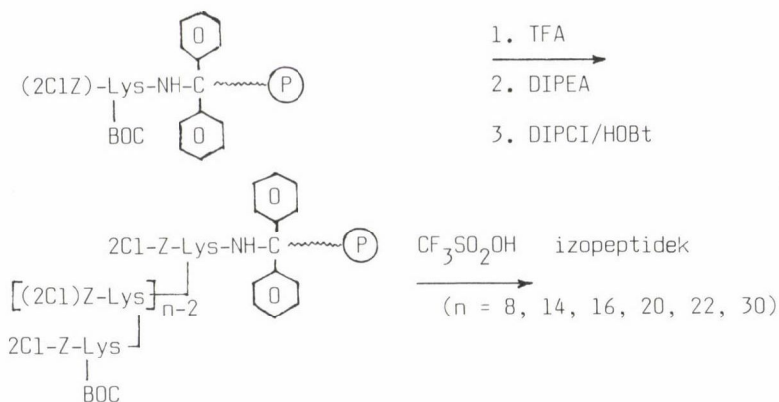


3. ábra

bahatár alatt maradt a racemizáció mértéke. Természetesen a módszert aminosav-analízisként is használni tudtuk anyagaink jellemzésére. A klavicepaminok alapvető szerkezeti egységét alkotó poli- ϵ -lizinek szerkezet-hatás összefüggéseinek tanulmányozása egy sorozat változó tagszámú lizin izopeptid ($n = 2, 8, 16, 30, \dots$) szintézisét igényli. A klasszikus peptid szintetikus módszerek segítségével $n = 16$ tagszámú ϵ -lizin-oligopeptidig jutottunk /22/.

Korábban ϵ -lizin-dipeptideket klasszikus peptidszintézis segítségével készítettek /6, 33--35, 86/ szerves oldószerekben vagy a megfelelő Leuchs-anhidridek felhasználásával vizes közegben /7/. Dipeptid-szinten Theodoropoulos módszerét tökéletesítettük /8/: lizin rézkomplexet acileztünk

Szilárdfázisú szintézis:



4. ábra

védett aminosavakkal vegyes anhidrides, EEDQ-s és aktív észteres kapcsolási módszert alkalmazva THF (vagy CH_3CN) víz/oldószer keverékekben 60-80%-os hozammal. Elértük, hogy a nyert izopeptid komplexek Selectonnal való megbontása /110--112/ egyben a félig védett lizin-izopeptidek átkristályosítását is jelentse. A sorozatban L és D Phe, Lys, Orn, Glu és Arg tartalmú lizin-izopeptideket készítettünk (3. ábra). Nagyobb tagszámú izooligopeptidekhez az α -peptidsorban kidolgozott módszerrel /20, 121/ jutottunk: azonos lánchoszúságú izopeptid származékok ismételt kapcsolásával éltünk. A védett peptid metilésztereket a megfelelő hidradizzá alakítottuk, s ezek azidos technikával a velük azonos lánchosszú peptid metilészterhez lettek kapcsolva, melyekről előzőleg eltávolítottuk az N-terminális védőcsoportot: így 4, 8, 16 (32) tagszámú peptideket kaptunk. Oldékonysági problémák miatt a nagyobb tagszámú oligomerek ($n > 16$) és monodiszperz homopolimerek szintézisét szilárd fázisban oldottuk meg /129--131/ (4. ábra). A szilárdfázisú szintézis paramétereit optimáltuk: Merrifield-polimeren és benzhidril-amino-gyantán dolgoztunk. Az izopeptid-kötés kialakítására 2 Cl-benziloxikarbonil N^α és terc-butil-oxikarbonil N^ϵ védőcsoportot alkalmaztunk, így TFA alkalmazásával az N^ϵ védőcsoport szelektív eltávolítása biztosította az izopeptid-kötések kialakítását. Megoldottuk az N^α -(2Cl)-Z- N^ϵ -BOC-lizin racionális szintézisét.

A gyantákról a peptidet, illetve a védőcsoportokat trifluor-metán-szulfonsavval hasítottuk le: 12, 20, 30 tagszámú polipeptideket állítottunk elő. Jellemzésükre kromatográfiás (TLC, OPLC, aminosavanalízis, HPLC és papírelektroforetikus) módszereket használtunk.

Biológiai vizsgálatok

1. Enzimatis hasíthatóság (1. 3. táblázat)

Az ϵ -peptidkötés hidrolíziskészsége jelentősen eltér az α -peptidekétől /32, 36, 47/. Az ϵ -peptidkötés jelenléte következtében az enzimatis bont-hatósági tulajdonságok is alapvetően megváltoznak az α -peptidekhez képest, jelentős enzimrezisztencia lép fel. Lys(Gly) és Lys(Phe) esetében a kvalita-tív eredmények megegyeztek Plessing adataival /7/. A di- és homopolili-zinek rezisztenciáját megfelelő α -di- és polilizin hasíthatóságával hasonlí-tottuk össze (papírelektroforetikus analízis segítségével).

Tripszin, szubtilizin, termolizin nem hasították a poli- ϵ -lizint, az α -poli-lizint igen, az aminopeptidázok igen (3. táblázat). Már izopeptidáz enzimet is izoláltak /40/.

3. táblázat

Lizin izopeptidek enzimes hasíthatósága

Enzim	Szubsztrát			
	Lys-Lys	Lys(Lys)	Poli- α -Lys	Poli- ϵ -Lys
tripszin	+	+	+	-
kimotripszin	-	-	-	-
karboxipeptidáz B	+	+	+	-
leucinaminopeptidáz	+	+	+	+
szubtilizin	+	-	+	-
aciláz	-	-	-	-
termolizin	+	-	+	-
aminopeptidáz N	+	+	+	+

2. Toxicitás

In vitro kétféle módszerrel mérték meg: izolált patkánymáj-sejteken (Kovács A.). Gyakorlatilag nem mutattak változást a kontrollhoz képest, a poli- α -lizin jelentősen toxikusabbnak bizonyult. A He La sejtek növekedésére gyakorolt hatásából (Kurucz I.) számolt citotoxicitás értékek: $CT_0 = 4,0 \pm 0,3$ és $CT_{50} = 12,5 \pm 2,0$ szinte megegyeztek az összehasonlításra használt α -poli-L-lizin adataival.

3. Tumorgátló hatás vizsgálata (Szende B.)

A sejtprolifерációt befolyásoló vegyületek hatásának vizsgálata általában in vitro sejttenyészetek és in vivo átoltható állati daganatok felhasználásával történik. Ezért az előállított anyagokat is egy humán erythro-leukemia (K-562) sejttenyészet (eredete: Karolinska Institut, Stockholm) és négy átoltható egérdaganat (L_{1210} lymphoid leukemia, P_{388} macrophag eredetű tumor, Ehrlich carcinoma, Lewis-féle tüdőrák) felhasználásával teszteltük. Az L_{1210} , a P_{388} és az Ehrlich-tumor esetében paraméterként az állatok túlélése szolgált, míg a Lewis Lung-tumor esetében a daganat által létrehozott tüdő-, illetve májjáttétek számát, nagyságát határoztuk meg a kezelt és a kezeletlen kontrollegerekben.

Megállapítottuk, hogy a poli- ϵ -L-lizinnel végzett kezelés hatására in vitro a daganatsejtek száma dóziszfüggően csökkent a kontrollhoz viszonyítva. Ez kisebb dózisok (1-10 $\mu\text{g/ml}$) esetében a sejtszám stagnálásában, nagyobb dózisok esetében (100 $\mu\text{g/ml}$) sejtpusztulásban is megnyilvánult. A 60-120 tagszámú (10 200--15 400 közötti móltömegű) termékek bizonyultak hatásosnak. Kiemelkedő hatást mutatott $12\,700 \pm 200$ molekulatömegű, TP-14 jelű ϵ -poli-L-lizin. A kis molekulatömegű, polidiszperz anyagok, valamint a Kushawa-módszer szerint készült polimer gyakorlatilag hatástalan volt, az α -poli-L-lizin pedig csupán a sejtszám stagnálását idézte elő.

Az in vivo kísérletek tanúsága szerint az ϵ -poli-lizines kezelés az L_{1210} és P_{388} tumor esetében a kezelt állatok élettartamának meghosszabbodását eredményezte. Az Ehrlich-tumor esetében a kezelés igen hosszú, daganatmentes időszakot eredményezett, és csak a kezelés abbahagyása után volt észlelhető daganatnövekedés. A Lewis Lung-tumor áttétképzésére az SZTP olyan módon hatott, hogy a májjáttétek képződését (lépbe oldott primer daganat mellett) teljesen meggátolta, a tüdőáttétek képződését (izomba oltott primer daganat) jelentős mértékben csökkentette. Mindezek alapján a poli- ϵ -L-lizinek a klavicepaminokhoz hasonló daganatsejt-prolifерációt gátló anyagoknak bizonyultak. Tumorgátló hatásuk összemérhető az ismert legjobb citosztatikumokéval, az állatok túlélését tekintve. Kiemelendő, hogy az áttétek kialakulását váratlanul jól gátolják. Előnyük az ismert citosztatikumokkal szemben az, hogy toxicitásuk messze elmarad a jelenleg alkalmazott citosztatikumok toxicitásától.

A biológiai vizsgálatok azt igazolták, hogy például az SZTP14 jelű vegyület terápiás indexe, azaz az LD_{50} /minimális effektív dózis hányados értéke 10 felett van (a legtöbb citosztatikum esetén ez az érték 10 alatti).

4. Kémiai szerkezet--biológiai hatás-összefüggések vizsgálata

A klavicepaminok alapvető szerkezeti egységét képező ϵ -poli-lizinek hozzájárulnak a biológiai aktivitáshoz, mégpedig sokszorozott mértékben a jelzett gátló hatásra vonatkozóan, a homopolimerek ígéretes anyagnak bizonyultak. A klavicepaminokban található egyéb aminosavak nem szükségesek a hatás kifejtéséhez, sőt az SZTP14 biológiai hatása mennyiségileg és minőségileg is meghaladja a klavicepaminok biológiai hatását. Áttétgátló hatást a klavicepaminokról nem közöltek.

A polilizinek sejtproliferáció-gátló hatásvizsgálatának eredményei értelmében a hatás függ a peptid molekulatömegétől. Kiemelkedő hatást mutat az SZTP14 jelű, $12,700 \pm 200$ molekulatömegű termék. Más poliizolizinek sejtproliferációt gátló hatása a polipeptidnél kisebb mértékű. A kisebb molekulatömegű, erősen polidiszperz vagy részlegesen racemizálódott anyagok hatás-talanoknak bizonyultak. Ugyancsak nem mutattak hatást a di- és oligopeptidek ($n = 8$ -ig) sem, összetételtől függetlenül. A D-izomerek minden esetben (a poli- ϵ -D-lizin is) erősen toxikusnak bizonyultak. Az oligomer sorozatban $n = 16,20$ tagszámnál már mutatkozik a hatás (K-562 sejtekben).

5. Antivirális hatás (Gáborjányi R., Tyihák E.)

A vírusgátló hatást növényi vírus felhasználásával vizsgáltuk. Az SZP14 jelű poli- ϵ -lizin a dohány-mozaikvírussal szemben direkt vírusgátló hatást mutatott már 2 mg/ml koncentrációban. Ez különbözik a korábban indiai szerzők által [18] leírt poliizopeptidek, illetve származékaik vírusellenes hatásától. Közlésük szerint anyagaik nem direkt antivirális hatást fejtettek ki, hanem interferon-hatású antivirális faktort indukáltak, így fejtették ki -- indirekt módon -- hatásukat. Az általunk észlelt direkt hatás új, meglepő és a növényvédőszerként való alkalmazás szempontjából lehet fontos és nagy jelentőségű.

Lehetőségek

A hatástani vizsgálatok alapján ígéretesnek mutatózó ϵ -poli-lizinek olyan területeken nyerhetnének alkalmazást, melyben számos megoldatlan probléma akad.

- a) A humán gyógyászatban a tapasztalt hatás alapján tumorgátló gyógyszerként alkalmazhatók, mégpedig kettős céllal:

- kombinált kemoterápiában, ismert szerekkel együtt, a toxicitás csökkentése érdekében és/vagy
- tumor áttétek kialakulásának gátlására.

A tumorok kemoterápiás kezelésének kutatásában világszerte előtérbe kerültek a nem hagyományos citosztatikumok alkalmazására irányuló törekvések. Az általunk előállított, kedvező hatású izopolilizinek ezekhez hasonló eredményeket mutatnak. Emellett ki kell emelnünk az áttétek gátlásában megnyilvánuló hatásukat, annál is inkább, mivel tumoros megbetegedések esetén ma a halálokok 85%-ban áttétek keletkezésének tulajdoníthatók.

- b) Az állatgyógyászatban a járványszerűen terjedő leukémiás betegségek (pl. szarvasmarhánál, csirkéknél) leküzdésében alkalmazhatók várhatóan a poliizolizinek (egérkísérleteink alapján).
- c) A gyakorlatban növényi vírusok elleni preparátum ma még nincs forgalomban. Anyagainknak a növényi vírusfertőzéssel szembeni rezisztenciát fokozó hatását tapasztaltuk: például dohány-mozaikvírussal való fertőzés esetén a poliizolizinnel kezelt növények fertőzöttségének mértéke jelentősen csökkent. Indokoltnak tartjuk kiterjeszteni a vizsgálatokat más vírusokkal és gombákkal szemben is, növényvédőszerként történő felhasználási céllal.

Ami az izolálási munkát illeti, polibázis és izopeptid jellegű és főleg hatású anyagok előfordulása más objektumokban is (növények, gombák) is várható (találtunk is), ezért a szerkezetfelderítési és szintetikus munkát véleményünk szerint érdemes folytatni. A kedvező biológiai eredmények pedig indokolttá teszik a terápiás alkalmazási lehetőségek további kipróbálását és fejlesztését.

Összefoglalás

Az anyarozs szaprofita tenyészetének táptalajából izolált magas lizintartalmú, polibázis jellegű fehérje jelentős antitumor és antivirális hatást mutatott. Megállapítottuk, hogy az anyagban a lizinegységek izopeptid-kötésben vannak, s így lizin-izopeptidek alkotják ezen fehérje, az ún. klavicepamin alapvető szerkezeti egységét. A szerkezetbizonyító szintézisek során megoldottuk a poli- ϵ -L-lizin hatékony és méretnövelésre is alkalmas szintézisét. Számos bázisos di-, oligo- és poli-izopeptidet állítottunk elő, melyek közül a legjelentősebb sejtszaporodást befolyásoló hatást az adott molekulatömegű poli- ϵ -L-lizin mutatta a K-562 standard tumor törzsön végzett vizsgálatok során.

Summary

The clavicepamines are lysine-rich basic proteins isolated from saprophytic culture of ergot (*Claviceps purpurea*), having human pharmacological importance. These proteins could be fractionated to compounds of MW 2000-17 000 D with high lysine content between 30-95 mole%. Their biological investigations showed a cell-proliferation retarding effect, so they inhibit growth of animal tumours, practically without toxic side effects.

Based on structure determinations it was demonstrated that the ϵ -lysine (poly) peptides are the fundamental structural units of clavicepamines.

Irodalom

1. Tyihák, E. (1978): Dissertation.
2. Tyihák, E.—Molnár, G.—Patthy, A.—Szende, B.—Lapis, K.: Proc. 20th Hungarian Annual Meeting Biochem., Siófok 1980, pp. 23—24.
3. Hausmann, W.—Weisiger, J. R.—Craig, L. C. (1955): J. Am. Chem. Soc. 77, 723.
4. Ghuyssen, J. M.—Shockman, G. D.: Bacterial Membranes and Walls, Marcel Dekker, New York 1973, pp. 37—130.
5. Folk, J. E.—Finlayson, J. S. (1977): Adv. Prot. Chem. 31, 1.
6. Chaturvedi, N. C.—Khosla, M. C.—Anand, N. (1965): Indian J. Chem. 3, 554.
7. Plessing, A.—Siebert, G.—Wissler, J. H.—Puigserver, A. J.—Pfaender, P. (1982): Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 363, 279.
8. Theodoropoulos, D. (1958): J. Org. Chem. 23, 140.
9. Kuswaha, D. R. S.—Mathur, K. B.—Balasubramanian, D. (1980): Biopolymers 19, 219.
10. Mathur, K. B.—Pandey, R. K.—Jagannadham, M. W.—Balasubramanian, D. (1981): Int. J. Peptide Protein Res. 17, 189.
11. Goodman, M.—Stueben, K. C. (1959): J. Am. Chem. Soc. 81, 3980.
12. Szókán, Gy.—Kótai, A.—Dobó, Gy.—Kökösi, J.—Schwartz, A. (1979): Ann. Univ. Sci. Bp. R. Eötvös 15, 169.
13. Nishi, N.—Nakajima, B.—Hasebe, N.—Noguchi, J. (1980): Int. J. Biol. Macromol. 2, 53.
14. Szókán, Gy.—Gyenes, M.—Tyihák, E.—Szende, B.: Peptides 1982. (Eds: K. Blaha—P. Malon.) Walter de Gruyter, Berlin 1983, p. 203.
15. Szókán, Gy.—Török, A.—Penke, B. (1987): J. Chrom. 387, 267.
16. Szókán, Gy.—Kelenen, G.—Török, A. (1986): J. Chrom. 366, 283.
17. Hull, W. E.—Kricheldorf, H. R.—Fehrle, M. (1978): Biopolymers 17, 2427.
18. Mathur, K. B.—Gangopadhyay, A. K.—Chowdhury, B. L.—Rabbar, O. P. (1982): Ind. J. Experiment. Biol. 20, 227.
19. Goodman, M.—Schmitt, E. E.—Yphantis, D. A. (1962): J. Am. Chem. Soc. 84, 1283.
20. van der Schee, H. A.—Tesser, I. G. (1983): Coll. Polym. Sci. 261, 461.
21. Szókán, Gy.—Mező, G.—Hudecz, F. (1988): J. Chrom. 444, 115.
22. Szókán, Gy.—Tyihák, E.—Szende, B.: Synthesis and HPLC analysis of lysine isopeptides in Peptides 1988. Eds: G. Jung—E. Bayer. Walter de Gruyter, Berlin 1989, p. 127.
23. Szókán, Gy.—Mező, G.—Hudecz, F.: Application of Marfey's reagent in racemization studies of peptides in Peptides 1988. Eds: B. Penke—A. Török. Walter de Gruyter, Berlin 1989, p. 83.
24. Szókán, Gy.—Mező, G.—Hudecz, F.—Majer, Zs.—Schön, I.—Nyéki, O.—Szirtes, I.—Döbling R. (1989): Racemization analyses of peptides and amino acid derivatives by chromatography with pre-column derivatization. J. Liquid Chrom. 12, 2855.
25. Bercovici, D.—Gaertner, H. F.—Puigserver, A. J. (1989): J. Agricult. Food Chem. 37, 873.
26. Iwai, M.—Okawa, K.: Kaigi Daigakko Kenkyu Hokoku 23, 47 (1980); CA 94, 66040k (1981).
27. Iwai, M.—Nakajima, K.—Okawa, K.: Kaigi Daigakko Kenkyu Hokoku 25, 15 (1982); CA 97, 216666x (1983).
28. Iwai, M.—Okawa, K. (1981): Kaigi Daigakko Kenkyu Hokoku 24, 47.
29. Iwai, M.—Okawa, K.: Kaigi Daigakko Kenkyu Hokoku 30, 27 (1987); CA 110, 58059g (1988).

30. Iwai, M.—Okawa, K. (1989): Kaigi Daigakko Kenkyu Hokoku 32, 77.
31. Shima, S.—Sakai, H. (1981): Agric. Biol. Chem. 45, 2503.
32. Gaertner, H.—Puigserver, A., Maroux, S. (1981): FEBS Letters 133, 135.
33. Stehle, P.—Kühne, B.—Kubin, W.—Fürst, P.—Pfaender, P. (1982): J. Appl. Biochem. 4, 280.
34. Zahn, H.—Pätzold, W. (1963): Chem. Ber. 96, 2566.
35. Losse, G.—Jeschkeit, J.—Zaschke, J. (1964): Liebigs Ann. Chem. 676, 232.
36. Padayatty, J. D.—Van Kley, H. (1966): J. Org. Chem. 31, 1934.
37. Haugland, R. B.—Lin, T.—Dowben, R. M.—Birckbichler, R. J. (1982) Biophys. J. 37, 191.
38. Gangopadhyay, A. K.—Matur, L. B. (1982): Indian J. Chem. 21B, 483.
39. Puigserver, A.—Gaertner, H. F.—Sen, L. C.—Feeney, R. E.—Whitaker, J. R.: Modification of Proteins in Adv. Chem. Ser. 198, Am. Chem. Soc. Washington, D.C. 1982, Chapter 5, pp. 150.
40. Matsui, S.—I.—Sandberg, A. A.—Negoro, S.—Seon, B. K.—Goldstein, G. (1982): Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 1535.
41. Shima, S.—Sakai, H. (1977): Agric. Biol. Chem. 41, 1807.
42. Shima, S.—Sakai, H. (1981): Agric. Biol. Chem. 45, 2497.
43. Shima, S.—Fukuhara, Y.—Sakai, H. (1982): Agric. Biol. Chem. 46, 1917.
44. Shima, S.—Oshima, S.—Sakai, H. (1983): Nippon Nogekagaku Kaishi 57, 221.
45. Yaron, A.—Berger, A. (1963): Biochim. Biophys. Acta 69, 397.
46. Photaki, I.—Yiotakis, A. (1976): J. Chem. Soc. Perkin I, 259.
47. Waley, S. G.—Watson, J. (1953): Biochem. J. 55, 328.
48. Gaertner, H.—Puigserver, A. (1985): J. Chromatogr. 350, 279.
49. Yamamoto, H.—Tanisho, H.—Okara, S.—I.—Nishida, A. (1992): Int. Biol. Macromol. 14, 66.
50. Whitaker, J. R.: Covalent Attachment of Essential Amino Acids to Proteins to Improve Their Nutritional and Functional Properties in „Protein Tailoring for Food and Medical Uses”. Eds: R. E. Feeney—J. R. Whitaker. Marcel Dekker, Inc., New York 1987, Chapter 2., pp. 41—74.
51. Feeney, R. E.—Yamasaki, R. B.—Geoghegan, K. F.: Chemical Modification of Proteins. An Overview in Adv. Chem. Ser. 198, Modification of Proteins Food, Nutritional and Pharmacological Aspects. Eds: R. E. Feeney—J. R. Whitaker. 1982, Chapter 1., pp. 3—55.
52. Shetty, J. K.—Kinsella, J. E.: Reversible Modification of Lysine: Separation of Proteins and Nucleic Acids in Yeast in „Modification of Proteins”. Adv. Chem. Ser. 198, Eds: R. E. Feeney—J. R. Whitaker. 1982, Chapter 6., pp. 169—198.
53. Hudecz, F.—Votavova, H.—Gaál, D.—Sponar, J.—Kajtár, J.—Blaha, K.—Szeckerke, M.: In Polymeric Materials in Medication. Eds: Ch. G. Gebelein—Ch. E. Carraher. Plenum Press, New York 1985, pp. 263—289.
54. Mező, G.—Hudecz, F.—Kajtár, J.—Szókan, Gy.—Szeckerke, M. (1980): Biopolymers 28, 1801—1826.
55. Hudecz, F.—Kutassi-Kovács, S.—Mező, G.—Szeckerke, M. (1989): Biol. Chem. Hoppe-Seyler 370, 1019—1026.
56. Hudecz, F.—Kajtár, J.—Szeckerke, M. (1988): Biophys. Chem. 31, 53—61.
57. Rajnavölgyi, É.—Hudecz, F.—Mező, G.—Watari, E.—Heber-Katz, E.—Gaál, D.—Kurucz, I.—Szeckerke, M.—Gergely, J. (1980): Chim. Oggi 8, 21—28.
58. Hudecz, F.—Price, M. R. (1992): J. Immunol. Methods 147, 201—210.
59. Clegg, J. A.—Hudecz, F.—F. Embleton, M. J.—Baldwin, R. W. (1991): Br. J. Cancer Res. 63, 44.
60. Hudecz, F.—Clegg, J. A.—Kajtár, J.—Embleton, M. J.—Szeckerke, M.—Baldwin, R. W. (1992): Bioconjugate Chem. 3, 49—57.
61. Pimm, M. V.—Clegg, J. A.—Hudecz, F.—Baldwin, R. W. (1992): Int. J. Pharm. 79, 77—80.
62. Mező, G.—Kajtár, J.—Szókan, Gy.—Sármay, G.—Gergely, J.—Szeckerke, M. (1991): In Peptides 1990. Eds: Giralt, E.—Andreu, D. ESCOM, Leiden, pp. 244—245.
63. Mező, G.—Votavova, H.—Hudecz, F.—Kajtár, J.—Sponar, J.—Szeckerke, M. (1988): Coll. Czech. Chem. Commun. 53, 2843—2853.
64. Gaál, D.—Hudecz, F.—Kovács, A. L.—Szeckerke, M. (1986): J. Biol. Response Modifiers 5, 148—159.
65. Rajnavölgyi, É.—Lányi, Á.—Hudecz, F.—Kurucz, I.—Kiss, K.—László, G.—Szeckerke, M.—Gergely, J. (1989): Mol. Immunol. 26, 949—958.

66. Hudecz, F.—Gaál, D.—Kurucz, I.—Lányi, A.—Kovács, A. L.—Mező, G.—Rajnavölgyi, É.—Szeckerke, M. (1992): *J. Controlled Release* 19, 231–244.
67. Clegg, J. A.—Hudecz, F.—Pimm, M. V.—Baldwin, R. W. (1990): *Bioconjugate Chem.* 2, 425–430.
68. Hudecz, F.—Dibó, G.—Kovács, P.—Szókan, Gy. (1992): *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 373, 337.
69. Mező, G.—Kajtár, J.—Hudecz, F.—Szeckerke, M. (1991): *MTA Kémiai Közlemények* 72, 229.
70. Mező, G.—Szeckerke, M.—Sármay, G.—Gergely, J. (1990): *Peptides* 11, 405.
71. Hudecz, F.—Szókan, Gy.: In *Chromatography, the State of the Art*. Eds: Ettre, L.—Kálász, H. Akadémiai Kiadó, Budapest 1985, pp. 273–286.
72. Hudecz, F.—Kovács, P.—Kutassi-Kovács, S.—Kajtár, J. (1984) *J. Colloid Polym. Sci.* 262, 208–212.
73. Hudecz, F.—Dibó, G.—Mező, G.—Kovács, P.—Kajtár, J.—Szókan, Gy.—Szeckerke, M.: In *Peptide Chemistry 1992*. Ed.: N. Yanai. ESCOM Leiden 1993, p. 79.
74. Mező, G.—Hudecz, F.—Kajtár, J.—Szeckerke, M. (1990): *Acta Chim. Hung.* 127, 803.
75. Nakajima, B.—Nishi, N. (1981): *Polymer J.* 13, 183.
76. Naruse, T.—Nakajima, B.—Tsutsumi, A.—Nishi, N. (1981) *Polymer J.* 13, 1151.
77. Nishi, N.—Nakajima, B. (1982): *Int. J. Biol. Macromol.* 4, 281.
78. Nakajima, B.—Nishi, N. (1983): *Int. J. Biol. Macromol.* 5, 116.
79. Yamamoto, H.—Nishida, A.—Kawaura, T. (1990): *Int. J. Biol. Macromol.* 12, 257.
80. Tam, J. P. (1988): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85, 5409.
81. Drijfhout, J. W.—Perdijk, E. W.—Weijer, W. J.—Bloemhoff, W. (1988): *Int. J. Peptide Protein Res.* 32, 161.
82. Drijfhout, J. W.—Bloemhoff, W. (1991): *Int. J. Peptide Protein Res.* 37, 27.
83. Makinodan, T.—Becker, R. R.—Wolfe, H. R.—Stahmann, M. A. (1954): *J. Immun.* 73, 159.
84. Anfinsen, C. B.—Sela, M.—Cooke, J. P. (1962): *J. Biol. Chem.* 237, 1825.
85. Mechanic, G. L.—Levy, M. (1959): *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1889.
86. Khosla, M. C.—Garg, H. G.—Anand, N. (1962): *J. Sci. Industr. Res.* 21B, 318.
87. Li, C. H. (1957): *Cancer* 10, 698.
88. Peck, R. L.—Wolf, D. E.—Folgers, K. (1952): *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1999.
89. Stewart, F. H. C. (1980): *Aust. J. Chem.* 33, 2087.
90. Szókan, Gy.—Kótai, A.—Dobó, Gy. (1970): *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 65, 375.
91. 202553 sz. MK-OTH szabadalom, 1991. Eljárás diamono-monokarbonsavból álló izopeptid és az ezeket tartalmazó gyógyszerkészítmények előállítására, valamint poliizolizint tartalmazó növényvédőszer.
92. A 4351-5418 PT British Patent, 1989. New isopolypeptides and process for the preparation thereof.
93. Deutsches Patent. Offenlegungsschrift DE 38 35962 A1, 1989. Polyisodiamino carbonsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel.
94. Spanish Patent, No. 8803218, 1990. Nuevos Isopolipeptidos y procedimiento para su preparacion.
95. Ivanovics, Gy.—Bruckner, V. (1937): *Naturwiss.* 25, 250.
96. Bruckner, Gy.—Ivanovics, Gy.—Kovács-Oskolás, M. (1939): *Magyar Kémiai Folyóirat* 45, 131.
97. Kovács, J.—Bruckner, V.: *J. Chem. Soc.* 1952, 4255.
98. Bruckner, V.—Medzihradsky, K.—Kandel, I.—Kandel, M. (1959): *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 21, 105.
99. Kajtár, M.—Bruckner, V. (1969): *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 62, 191.
100. Kovács, J.—Medzihradsky, K.—Bruckner, V. (1954): *Naturwiss.* 41, 450.
101. Schön, I.—Kisfaludy, L. (1979): *Int. J. Peptide Protein Res.* 14, 485.
102. Schön, I. (1982): *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 109, 219.
103. Schön, I.—Rill, A. (1987): *Acta Chim. Hung.* 124, 191.
104. Schön, I.—Rill, A. (1989): *Coll. Czech. Chem. Comm.* 54, 3360.
105. Schön, I.—Szirtes, T.—Rill, A.—Balogh, G.—Vadász, Zs.—Seprődi, J.—Teplán, J.—Chino, N.—Kumagaye, S.—Sakakibara, S. (1991): *J. Chem. Soc. Perkin Trans I.* 3213.
106. Schön, I.—Colombo, R.—Csehi, A. (1983): *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 505.
107. Padayatty, J. D.—Van Kley, H. (1966): *J. Org. Chem.* 31, 1934.

108. Schön, I.—Szirtes, T.—Überhardt, T.—Rill, A.—Csehi, A.—Hegedűs, B. (1983): *Int. J. Peptide Protein Res.* 22, 92.
109. Tyihák, E.—Molnár, G.—Patthy, A.—Szende, B.—Kopper, L.—Lapis, K. (1972—1978): *Hung. Pat. No.* 172, 238.
110. Kuwata, S.—Watanabe, H. (1965): *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 676.
111. Ledger, R.—Stewart, F. H. C. (1965): *Aust. J. Chem.* 18, 933.
112. Zaoral, M. (1965): *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30, 1853.
113. Aharoni, S. M.—Murthy, N. S. (1983): *Polymer Commun.* 24, 132.
114. Caldwell, J. B.—Holt, L. A.—Milligan, B. (1971): *Aust. J. Chem.* 24, 435.
115. Patterson, M. K., Jr.—Maxwell, M. D.—Birckbichter, Conway, E.—Carter, H. A. (1982): *Cell. Biol. Intern. Reports* 6, 461.
116. Aharoni, S. M.—Crosby III, C. R.—Walsh, E. K. (1982): *Macromolec.* 15, 1093.
117. Fink, M. L.—Chung, S. I.—Fold, J. E. (1980): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 4564.
118. Lockhardt, I. M.—Abraham, E. P. (1956): *Biochem. J.* 62, 645.
119. Levin, Y.—Berger, A.—Katchalski, E. (1956): *Biochem. J.* 63, 308.
120. Kricheldorf, H. R.—Fehle, M. (1981): *Polymer Bull.* 6, 21.
121. Waley, S. G.—Watson, J. (1953): *J. Chem. Soc.* 475.
122. Bezas, B.—Zervas, L. (1961): *J. Org. Chem.* 83, 719.
123. Swallow, D. L.—Abraham, E. P. (1958): *Biochem. J.* 70, 364.
124. Swallow, D. L.—Lockhardt, I. M.—Abraham, E. P. (1958): *Biochem. J.* 70, 359.
125. Theodoropoulos, D.—Craig, L. C. (1956): *J. Org. Chem.* 21, 1376.
126. Harding, H. W. J.—Rogers, G. E. (1971): *Biochemistry* 10, 624.
127. Griffin, M.—Wilson, J.—Lorand, L. (1982): *Anal. Biochem.* 124, 406.
128. Hennecke, M.—Plapp, B. V. (1984): *Anal. Biochem.* 136, 110.
129. Merrifield, R. B. (1963): *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2149.
130. Bárány, G.—Merrifield, R. B.: In *The Peptides. Analysis, Synthesis, Biology.* Eds: E. Gross—J. Meienhofer. Vol. 2. Acad. Press, New York 1980, p. 1.
131. Stewart, J. M.—Young, J. D.: *Solid Phase Synthesis.* Pierce Chem. Co., Rockford, Illinois 1984.

WARTHA VINCE EMLÉKÜLÉS*

Szabadváry Ferenc: WARTHA VINCE, A TUDÓS

Wartha Vince születésének 150. évfordulójáról megemlékezni jöttünk össze. Wartha Vince a kémiai technológia első professzora volt Magyarországon. A kémiai technológia őse az ún. kameralizmus volt. Ez egy politikai rendszer és egyúttal egyetemi tantárgy volt. A felvilágosodott államok idejében alakult ki ez a furcsa tantárgy jó, tehetséges és felvilágosodott állami tisztviselők képzésére. Keverék volt. Tartalmazott jogi és közgazdasági-pénzügyi ismereteket meg műszaki és mezőgazdasági ismereteket is. Az egyetemeknek voltak kameralizmus nevű tanszékei. A göttingai tanszékből nőtt ki 1780 körül az első tanszék, amelyet technológiának neveztek. Johann Beckmann volt a professzora, akinek 1777-ben megjelent könyve, az „Anleitung für Technologie” tekinthető e tudomány első tankönyvének, amelyet e szerző tollából számos további követett. A pesti egyetemnek is volt kameralizmus tanszéke, amelyik később az ország fő termelési szektorát figyelembe véve mezőgazdaságtanná alakult át. Mitterpacher Lajos professzor is számos könyvet írt, főként latin nyelven, így 1794-ben jelent meg „Technologia oeconomica” c. műve Budán. Érdekes, hogy ezek a kameralizmus vagy technológia nevű tanszékek a múlt század első évtizedeiben mindenütt megszűntek a tudományegyetemen, a pestin is. Nem tudom, mi lehetett ennek az oka. Talán a politikumok megjelenése. Általában az 1794-ben alakult párizsi Ecole polytechnique-t tekintik eme iskolafajta ősének. Név szerint ez igaz, tartalmilag azonban kevésbé. Ezt az iskolát ugyanis Napóleon katonai műszaki iskolává alakította át, s ma is akként működik. A politechnikumok, az ipar működését és fejlesztését célzó, a fizikai, mechanikai, kémiai és termelési technológia ismereteken alapuló műszaki felsőbb iskolák Közép-Európában, egész pontosan Ausztriában-Csehországban alakultak ki. Igazi ősük az 1806-

*A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya, a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Kara és a Magyar Kémikusok Egyesülete által 1994. június 28-án rendezett tudományos emlékülésen elhangzott előadások.

ban létrejött prágai politechnicum, amit hamarosan, 1811-ben követett a bécsi és kevéssel utóbb a gráci. A közhittől eltérően a híres német politechnicumok csak ezek mintájára alakultak, legkorábbi a karlsruhei politechnicum 1825 (ma egyetem), ezt követte aztán gyorsan a többi híres politechnicum, a sok német állam mindegyikében legalább egy. Ilyen hasznos és sikeres intézményre Magyarországnak is fájt a foga természetesen. Az országgyűlésen 1830 óta állandóan téma volt, míg végül valami hasonló, de egyszerűbb létrejött 1846-ban a József Ipartanoda formájában. Ebből lett a József Műegyetem elnevezés önkényesen 1860-ban, hivatalosan pedig 1870-től. Ez volt a világon az első Műegyetem, legalábbis az első olyan felsőfokú technikai tanintézet, amelyik nevében az egyetem szót használta már akkor, amikor a bécsi meg a többi Európában még legalább 100 évig a Technische Hochschule elnevezést viselte. Nem tudom, ki találta ki a műegyetem szót. Legelőször Zemplén vármegye 1836-os országgyűlési előterjesztésében szerepel, annak befejezésében: "... méltó tárgya a közóhajtnak az, hogy a nemzeti szorgalom és a kézi művek tökéletesedésének gyarapítására s azok kipallérozásának elővitelével a nemzet díszének és boldogságának elővitelére az ország kebelében is Mű-egyetemi oly Intézet állíttassék fel".

Wartha Vince szép tengerparti városunkban, Fiumében született 1845. július 17-én. Katonatiszt volt az apja, nem valami elegáns fegyvernemnél: élelmezési tiszt volt. A család valószínűleg cseh eredetű. De ezen kár vitatkozni. Én a 18--19. század eleji Monarchia köztisztviselőit, katonatisztjeit kaiserlich-königlich nemzetiségűnek szoktam mondani, függetlenül attól, hogy hol született. A 18. században nevelte ki a Habsburg-hatalom azt a tisztviselői-katonai réteget, amelyiket az jellemezte, hogy a sok nyelvű nagy birodalom egyik országából helyezték a másikba, mindenütt megtanulta kicsit az ottani nyelvet, megtanulta az ottani szokásokat, de mentalitása mindenütt császári-királyi maradt, feltétlenül elkötelezett az uralkodó iránt. Ez a réteg tartotta össze sokáig a birodalmat, és tulajdonképpen a mi szabadságharcunkkal, még inkább a kiegyezéssel kezdett felbomlani ebben a minőségben, és lett magyar vagy horvát, vagy lengyel, vagy más, akár oszt-rák is.

Tudjuk, hogy Fiume nem Horvátországhoz, hanem Mária Terézia jóvoltából közvetlenül Magyarországhoz tartozott, pontosabban a Magyar Szent Koronának lett átengedve, bár attól területileg el volt választva. Bár Magyarországhoz tartozott, lakossága szinte tisztán olasz volt. Hogy Wartháék otthon milyen nyelvet beszéltek, azt nem tudjuk, és kitalálni sem lehetséges. Németül biztosan tudtak. Nem tudjuk azt sem, hogy Fiumében milyen nyelvű iskolába járt.

A kiegyezés utáni évtizedekben volt Fiumében magyar, német, olasz és horvát nyelvű iskola és középiskola bőven, főként azonban olasz. Ám Wartha épp a szabadságharc bukása után, az abszolutizmus idején járt elemi iskolába, amikor aligha lehetett ott magyar iskola. Erről még Móra László kandidátus sem írt Wartháról szóló 1967-ben megjelent nagyon alapos forrásfelhasználáson és kutatáson alapuló könyvében, mely nekem is ezen előadásomban nagy segítségül szolgált adatokban. Így a következő iskolából még az érdemjegyeit is kinyomozta. Ez az iskola Szegeden volt, ahová a papát 1856-ban áthelyezték. Ott meg csak magyar iskolák voltak. A piarista gimnázium harmadik osztályába lépett be a fiatalúr, illetve csak annak küszöbéig. Mivelhogy ennek az évnek a felét még magánúton végezte, nyilván hogy magyarul tanuljon, mert azután már a nyilvános osztályba járt. De meg lehet egy fél év alatt magyarul tanulni, ha semmit se tudott előtte az ember? Mindenesetre magyar nyelvből a kielégítő nevű jegyről eljutott végül a jelesig. Németből, franciából és a természettannak nevezett fizikából majdnem mindig kitűnőt kapott. A gimnázium után a budai politechnikumba iratkozott be, ahol akkor már újra magyar volt a tanítás nyelve. Ám ennek színvonala, gyenge felszereltsége és főleg az, hogy ott semmiféle diplomát nem adtak, nem elégítette ki Warthát.

Wartha később így írt erről: „Műegyetemünkön abban az időben szakosztályok nem voltak, minden beiratkozottból lehetett mérnök is, építész is, gépészmérnök is vagy vegyész. Mindenkinék meg kellett rajzolni a doriai, ioniai és korinthusi oszlopsorozatokát. Engem főleg az bántott, hogy kémiai előadásokat nem hallgathattam, a programban ugyan hirdetve volt valami kémiai előadás, de az délutánra esett és ezért nem jelentkeztek rá a hallgatók, csak jómagam, mire N. K. tanár úr azzal utasított el, hogy ő egy embernek előadást nem tart, mert tres faciunt collegium. Megindultam collegák keresésére, hogy iratkozzanak be kémiát hallgatni. Akadtam is kettőre, kik azon föltétel mellett iratkoztak be, hogy az előadás után két órát preferanszt játszok velük. Milyen boldoggá tett, hogy bár a gyűlölt kártyázás árán az általános kémia hallgathatása...” Ez azonban végül kevés volt Warthának, elment Zürichbe kémiát tanulni és gyakorolni, mert ott már hallgatói laboratórium is volt. Itt az ún. Chemisch Technische Schule-ba iratkozott be, és 1863-ban „Technischer Chemiker” elnevezésű oklevelet nyert. Oklevelével hazatért, és tanársegédi állást pályázott meg a polytechnikum kémiai tanszékén Nendtvich Károly mellett. Ám a várbeli Úri utcai házban működő tanszék változatlanul nem nyerte meg tetszését. Rövid féléves itteni szolgálatáról évtizedek múlva így emlékezett meg: „Zürichben minden a legpraktikusabban, legfényesebben volt berendezve, míg Budán a várbéli laboratóriumban még gáz sem volt beve-

zetve... Ha egy-egy kísérlethez szükséges volt világítógáz, a pesti gázgyár-ból kaucsukzsákban kellett felcipeltetni. Egy nagy kémiai fülke képezte a laboratórium fénypontját szénfűtésre berendezett rostélytüzeléssel. Akárhányszor begyújtottunk az ósdi szerkezetbe, ugyanannyiszor megrepedtek a fülke majdnem összes üvegtáblái. Ha ezt még egy kitömött bagollyal, egy konyyával és egy régi kódexszel kiegészítettük volna, akkor Faust és Mefiszto jól érezték volna magukat benne..."

Így újra búcsút mondott 1865-ben műegyetemünk őseinek, és Heidelbergben termett, ahol már sok magyar tanult -- mint Eötvös Loránd, Than Károly, Lengyel Béla és mások.

Feltűnő és érdekes, mennyi magyar ifjú tanult akkor német egyetemeken, vagy legalábbis szerzett ott doktorátust ebben a korban. Kijutni persze nem volt probléma; de miből éltek ott? Eötvös Loránd családja biztos bírta ezt, de Than, Lengyel vagy éppen Wartha bizony szerény anyagiakkal rendelkező családból származott. Thanról tudjuk, hogy osztrák ösztöndíjjal került Heidelbergbe, valószínű, hogy mások is. De a kor tudománytörténetének vizsgálói közül még senki sem foglalkozott az akkori ösztöndíj-struktúra működésével, pedig érdemes lenne kikutatni, mert az akkori sok fiatal ösztöndíjas külföldi tartózkodása nagymértékben hozzájárult hazánk kiegyezéskori európai felzárkózásához. Az ösztöndíjasok ugyanis hazatértek és itt hamarosan katedrát nyertek! Wartha Vince summa cum laude bölcsészeti doktorátust szerzett Heidelbergben. Doktorátusával Zürichbe ment vissza, az analitikai tanszéken lett tanársegéd, majd 1866-ban habilitációja után Privatdozent, azaz -- ahogy nálunk hívták -- magántanár. Zürichben ekkor meg is nősült, egy professzor lányát vette feleségül.

1867-ben a budai műegyetem meghívta a megüresedett ásvány- és földtani tanszékre helyettes tanárnak; Wartha hallgatott a hívó szóra, jóllehet felesége szerette volna erről lebeszélni, és jóllehet ez a tanszék ugyanúgy az Úri utcában volt és nem volt különb a kémiaiánál. Egy év múlva rendkívüli tanári címet nyert, majd e tanszékről átment a kémiai tanszékről leválasztott új kémiai technológia tanszékre, akkori nevén vegyipari műtani tanszékre.

Élete ettől kezdve összefonódott az egyre fejlődő Műegyetemmel, s azt követte épületről épületre a korszerűsödés útján az Úri utcából a pesti Két Nyúl utcába, onnan 1882-ben az Eszterházy utcába, s onnan 1904-ben a Gellért térre, Európa akkori egyik legszebb és legkorszerűbb műegyetemére.

Technológus nehezen válik halhatatlanná, mert hiszen az ő műve, alkotása évül el a leggyorsabban, a technika fejlődik leggyorsabban, a mai új holnapra elavult. Igaz, a tudós felfedezései is ritkán állják ki a századokat, de

azért csak van néhány olyan tétel, felismerés a kémiában, ami egy-két évszázada áll. Legkönnyebb dolga e téren a művésznek van. Ha igazán nagyot alkotott, legyen az zene, kép, vers, az évszázadok múlva is kincs és él.

Wartha Vince érdeklődése és munkájának egy része közel állt a képzőművészethez. Nevének említésekor a mai kémikusnak rögtön az eozinmázás vázák jutnak eszébe, melyek az iparművészet remekei és az 1900-as párizsi világkiállításon is nagy sikert arattak. Lényegében Wartha újra feltalált, nem véletlenül, hanem éppen ennek célkitűzésével egy elfelejtett középkori fémfényű kerámiamázt. Az eljárást feltalálói elsőbbségének biztosítására zárt levélben letétbe helyezte az MTA Levéltárában. Valamikor én utána akartam nézni, de helyette csak egy feljegyzés találtatott, hogy Ilosvay Lajos professzor 1918-ban magához vette. Nyilván kitűnő forrásértékű Wartha emlébeszédének megírásánál használta fel. Valaha az elhunyt akadémikusokról tudománytörténeti értékű, 1-1 ívnyi emlékbeszédet mondott valamelyik kolléga, s az megmaradt forrásnak az „Emlékbeszédek az Akadémia elhunyt tagjai felett” c. sorozatban. Ezt érdemes lenne felújítani, azoknak a Magyar Tudományban megjelenő kurta, összezsapott nekrológok helyett, amik most vannak. A kortárs megemlékezése valakiről nem mindig objektív, de minden későbbinél többet lehet belőlük megtudni az elhunyt emberi tulajdonságairól, szokásairól.

Amikor aztán Móra László nekiállt a Wartha-életrajz megírásának, ő nem nyugodott bele, hogy a jó Ilosvay elvitte és elvesztette a leírást, hanem kinyomozta detektívi ügyességgel és szívóssággal, hogy eljutott magánkézből az Iparművészeti Múzeumhoz az irat. S ott meg is találta nemcsak a maga számára, hanem nekik is, mármint a múzeumnak, mert ők sem tudtak róla.

A kémiai technológia tanszéken számos Wartha-féle eozinváza volt, s mellette sok más általa gyűjtött váza és egyéb kerámia tárgy tanúskodott művészi érdeklődéséről. Valóságos műgyűjtemény. Az egyetemeken mindig helyhiány van. Néhány évtizednyi őrzés után a Műegyetem túladott ezen, többnyire az Iparművészeti Múzeum raktáraiban található Wartha ezen alkotásai. Legismertebb könyvei is az agyag technológiájával, tulajdonságaival foglalkoznak. 1892-ben jelent meg az „Agyagipar technológiája” c. könyve, amelyik máig sem évült el. Kerámiát tanulók bizony keresik a ritkán található, vásárolják a kapható példányokat. Idézek belőle, mert ez nagyon jellemző a szerző lelkületére: „Ha ismerjük az agyagtechnikának fáradságos műveleteit, ha mintegy lépésről lépésre követni tudjuk a művész munkáját, midőn jelentéktelen agyagból ügyes kezeinek és teremő fantáziájának remekműveit formálja, rögzíti és díszíti, akkor oly élvezetben részesülünk, minőt pénzen megvásárolni nem lehet.”

Wartha legkorábbi tudományos publikációi ásványtani jellegűek. A szervetlen kémia területén is publikált. Schuller Alajossal szerkesztett jégkalorimétere nem vált be túlságosan. Munkásságának fontos területe volt a borászati kémia. Az akkor a mostanihoz hasonló intenzitással működő borhamisítás megakadályozására részletes borvizsgálati eljárást dolgozott ki. Maradandó értékű volt a munkatársával és későbbi utódával, Pfeifer Ignáccal közösen kidolgozott vízkeménység-meghatározási módszerük.

Hatszáznál több publikációjának többsége ismeretterjesztő jellegű. Fáradhatatlan titkára, későbbi elnöke volt a Természettudományi Társulatnak és a Természettudományi Közlöny hasábjain válaszolgatott az olvasók legkülönbözőbb kérdéseire. Címek ilyenekből: Sósborszesz készítése; Játékkészítő gépekről; A konyhai rendelések értelmezése; A borostyánkő oldószere; A bőrszékek elvesztett fényének visszaadása; Gyümölcs okozta folt kivérese abroszból; Tetováláshoz való festék stb. Az Akadémia már 1878-ban levelező, 1891-ben rendes tagjává, 1908-ban alelnökké választotta.

Első felesége halála után gróf Hugonnai Vilmát vette feleségül, az első magyar orvosnőt, aki igaz, hogy diplomáját Svájcban szerezte, mert itt még zárva voltak az egyetemek kapui nők előtt. Hugonnai Vilmáról szintén írtak már sokat, közleményeket meg könyvet is. Szép családi életet éltek. Egyetlen leánygyermekük volt, aki még szülei életében, fiatalon meghalt, ami rendkívül megviselte a szülőket. Hamarosan jelentkeztek Warthán egy iszonyatos betegség, a Parkinson-kór tünetei. Rektor volt a lágymányosi Műegyetem Ferenc József király által történt ünnepélyes felavatásán. De betegsége már megakadályozta, hogy ezen részt vehessen, pedig nagy érdeme volt abban, hogy erre sor kerülhetett. 1912-ben nyugalomba vonult, és még két évet szenvedett mérhetetlenül, megbénulva, ágyban fekvé, míg 1914. július 20-án meghalt, egy héttel a világháború kitörése előtt. A Műegyetem aulájából temették a rákoskeresztúri új köztemetőbe. Feleségét 1922-ben melléje hantolták. Sírjukat az elmúlt években átvitették a Kerepesi temető tudós parcellájába, mivel Rákoskeresztúron a megszüntetés veszélyeztette.

Wartha Vince akadémikus, professzor születésének 150. évfordulójáról meglemlékezve egyrészt idézzük fel egyetemi tanári, rektori, dékáni és a Műegyetemen végzett további fontos tevékenységeit, eredményeit, másrészt vonjunk le tanulságokat számunkra elévülhetetlen munkásságából. Mit tanulhatunk mi a 20. század végén -- a 80 éve elhunyt -- Wartha Vincétől.

Wartha Vince kapcsolata a Műegyetemmel -- amint Szabadváry Ferenc professzor előadásában említette -- 1860-ban kezdődött, amikor az 1860--61-es tanévben a József Politechnikum hallgatója lett, ahol ebben a tanévben vették be a magyar tanítási nyelvet. Erre az időre Wartha így emlékezik vissza lelkesedéssel és hazaszeretettel, ahogy Móra László könyvéből megismerhetjük: „Hej de jó idők jártak akkor az első éves technikusra! Előadás naponta 8-tól 1-ig volt rajzzal együtt, a délután mindenkor szabad, valamint az egész szombat és vasárnap. Azután közbejött egy-egy tüntetés Pesten, ilyenkor persze elmaradt az előadás.”

Lelkesedése mellett azonban világosan látta a politechnikum hiányosságait. A budai politechnikumban ekkor még nem működtek szakosztályok, és a kémiai előadások délutánra estek, de mivel erre csak Wartha jelentkezett, Nendtvich Károly professzor egy hallgató számára nem akart előadást tartani, mert, amint indokolta, „tres faciunt collegium”. Magyarországon ez idő tájt mérnöki szigorlatokat nem tartottak, és nem adtak ki 1867-ig mérnöki oklevelet. Ezért megismerve a zürichi Eidgenössische Technische Hochschule tantervét, Zürichbe ment, és 1862 októberében ismét elsőéves hallgató lett, mert a József Politechnikum bizonyítványát nem fogadták el. Itteni tanulmányait is gyümölcsözően kamatoztatta később egyetemünkön. Az ETH Zürich vegyészoklevelével tér haza, és vegyész tanársegédi állást nyert el itthon. A zürichi évek után a tanársegédi kinevezés által biztosított állás adta kutatási és az oktatáshoz szükséges technikai lehetőségekkel nem elégedett. A politechnikum várbeli laboratóriumába akkor még a gáz sem volt bevezetve, a világításhoz petróleumot használtak. Ez indította arra, hogy ismét külföldre menjen. 1865 áprilisában a heidelbergi egyetem munkatársa lett. Itt a híres Ruperto-Carola Egyetemen folytatott munkásságának eredményei alapján 1865. július 31-én „insigni cum laude” minősítéssel doktorál. A doktori szigorlati bizottságban tanárai közül olyan nemzetközileg elismert professzorokat találunk, mint kémiából Bunsen és Kopp, fizikából Kirchhoff, ásványtanból Blum.

Heidelberg után ismét Zürich, ahol előbb tanársegéd, majd az 1866--67-es tanévben mint magántanár dolgozott. Innen tért haza.

Műegyetemünk kötelékébe véglegesen 1867 októberében lépett, és itt maradt 1912-ig, betegsége miatti nyugdíjba vonulásáig, de a kapcsolat megmaradt 1914 júliusában bekövetkezett haláláig.

Wartha Vince eddig vázolt hallgatói, oktatói életpályája csak a szakmai tudás, a széles körű hazai és külföldi ismeretanyag megszerzésének, az erőgyűjtésnek az időszaka volt, amely megalapozta professzori tevékenységét és egyetemirányító munkásságát.

Egyetemünkön először az Ásvány- és Földtan Tanszéken helyettes tanárként, majd 1868--69-ben egyetemi rendkívüli tanárként vezette a tanszéket. Jelentős szerepe volt az ásványtani demonstrációs anyag fejlesztésében, a tanszék dotációjának felemelésében (105 forintról 600 forintra). Tudományos munkásságának kiemelkedő szakterülete volt a szilikátipar és közel álltak hozzá az ásványok és kőzetek, ezért nem meglepő, hogy professzori működését az Ásvány- és Földtan Tanszéken kezdte. Itt ásványkémiai vizsgálatokat folytatott, megállapította az anortit és más földpátok szerkezetét, és megkísérelte a szilikátokat osztályozni.

Wartha szakmai pályafutásának legjelentősebb állomása, hogy amikor a József Műegyetem átszervezésével a vegytani tanszéket kettéválasztották általános kémia és technikai kémia tanszékre, az önállóvá vált új tanszék, a Kémiai Technológia Tanszék élére 1870. szeptember 3-án őt nevezték ki egyetemi tanárként. Ettől kezdve mint a kémiai technológia megalapozója és fejlesztője fontos személyisége a mérnökképzésnek és a hazai tudományos életnek. Időrendben közel kinevezésének időpontjához még egy fontos megbízást kapott, amikor 1870. november 8-án átvette a műegyetem könyvtárának vezetését, amely irányítása alatt Magyarország legnagyobb műszaki szakkönyvtára lett. Megszakítás nélkül 1897. szeptember 1-jéig állt a könyvtár élén.

A magyarországi vegyipar akkori fejletlensége is oka volt, hogy a gyár-
ipar alapjául szolgáló kémiai technológiának rendszeres, szervezett oktatása hazánkban nem folyt. Gyakorlati technológiai képzésről a selmeci akadémia kivételével -- mint Móra László könyvében írja -- ez időben nem lehet beszélni, az elméleti tananyagot is a külföldi művek átdolgozásai, fordításai szolgáltatták.

Lényeges fejlődést hozott az önálló Kémiai Technológia Tanszék megalapítása és élén a külföldön kiképzett, gyakorlatban és szakirodalomban jártas, jó felkészültségű, több nyelven beszélő, kiváló szervezőkészséggel is megáldott Wartha Vince kinevezése, aki lendületes munkával lát hozzá a tanszék megszervezéséhez, fejlesztéséhez. Kialakítja a műszaki kémia laboratóriumát, a gázt is bevezetteti a várbeli régi épületbe. Eötvös József miniszterségé-

nek köszönhető, hogy 1870 októberében az új tanszék 2000 forint dotációt kap, amelyet 1871-től 3000 forintra emelnek. A hallgatói létszám is megemelkedett, és Wartha élt azokkal a lehetőségekkel, hogy mindezt a József Műegyetem és a mérnökképzés javára fordítsa. Az egyik legégetőbb gond a helyiséghiány volt, amelyet nem oldott meg a Műegyetem Pestre költözése az egyetemi célokra nem éppen alkalmas Nágel-házba. A Műegyetem elnyerte 1871-ben egyetemi rangját, megalakultak a szakosztályok, a későbbi kari szervezetek elődei, de ezek elhelyezését gátolta a megfelelő épület hiánya. Ez csak a Steindl Imre műegyetemi tanár tervei alapján a Múzeum körúton 1881–82-ben felépült első műegyetemi önálló épület elkészültével oldódott meg egy időre.

Wartha professzori munkássága során az oktatást a tudományos kutatással és a lehetőségekhez képest a gyakorlattal is összekapcsolta. Hogy csak néhányat említsek: a budapesti összekötőhíd pilléreinek alapozásánál a Duna medrébe süllyesztett keszonban végzett kísérleteket, égésselmélettel, illetve -technikával, a borban cukor meghatározással, a Bunsen-féle jégkaloriméterrel és később a világhírű pécsi Zsolnai-gyárban megvalósításra került eozin előállításával foglalkozott. Ezekről részletesebben szólt Szabadváry Ferenc professzor, amikor tudományos munkásságát mutatta be.

Professzori munkásságának fontos eleme, hogy állandóan fejleszti a tananyagot, a külföldi irodalmat és gyakorlatot beépíti előadásaiba, és új tantárgyakat vezet be. A festészet, fehérítés, világítás, fűtés, a fotográfia elmélete és tudományos alkalmazása, a víz technológiája, különös tekintettel a közegészségügyi viszonyokra, a borászati kémia elemeit oktatja. Az 1874–75-ös tanévben a fotográfia tantárgyban tanítja a következőket: a fény fizikai hatása, fotokémia, fotooptika, kémiai fotometria, a negatív és pozitív kép előállítás, fotográfiai oldatok, fénymásolás, nagyítás, mikrofotográfia, a fotográfia alkalmazása a nyomdászatban, litográfia.

Nagy gondot fordít az úgynevezett választható kötelező tantárgyak oktatására is a vezetésével működő tanszéken. Welkow Sándor szerves vegytant, Pillitz Vilmos gazdasági vegytant, László Ede Dezső borászati kémiát, Szilágyi Gyula szesz-, sör-, ecetgyártást, valamint -erjedést, Pfeifer Ignác a kazántelemek okszerű kezelését, Ferentzy József technológiai elemzések tárgyát oktatják.

A tanszék megszervezése és a tananyag fejlesztése mellett a József Műegyetem életében fontos feladatokat vállal. Részt vesz a szűkebb műegyetemi tanács munkájában, és 1875–77 között a Gépészmérnöki Szakosztály felelősségteljes dékáni tisztjét is ellátja. Vezetésével állítják össze a Gépészmérnöki Szakosztály igényét a Műegyetem épülő új önálló Múzeum körüli épületében. Ennek alapján az eddigi 227 négyzetméter helyett 469-et kér.

Az új épületbe költözköztetésekor a Műegyetem szervezeti szabályzata revízió alá kerül, és ennek alapján 1882-ben új szabályozás lép életbe. Az új szervezetben az egyetem 5 osztályból és 28 tanszékből áll. A vegyészi osztályon két tanszék működik: az Általános Kémia és a Kémiai Technológia Tanszék. A tanszabadság jegyében ajánlott tárgyak helyébe ismét kötelezően előírt tanrendben ezentúl a kémiai technológia tantárgy szerepel, amelyet valamenyny technical osztály: a mérnöki, az építészeti, a gépészeti és vegyészi szakosztály hallgatóinak Wartha Vince ad elő a szakosztályok szükségleteihez igazodó tananyaggal.

A korábbi szervezeti szabályzat egyik jelentős módosítása volt, hogy a műegyetemet az eddigi 5 év helyett 4 év alatt lehetett elvégezni és a 3 szigorlatot 2-re csökkentették. A szigorlatok anyagának beosztása jobban megfelelt a gyakorlati élet követelményeinek. A kémiai technológia jelentőségét is mutatja, hogy az építészeti első szigorlatának tárgyai között is megtaláljuk, a vegyészeti második szigorlatát pedig a kémia mellett a kémiai technológia és a tanszék által oktatott készítmények gyártása alkotják.

A tanszék új helyén külön borászati laboratórium létesül. Warthát erre az indította, hogy a borhamisítások következtében a nyolcvanas években a magyar bor reputációja a külföld előtt veszélybe került, és kellett egy független, hozzáértő egyéniség megfelelő laboratóriumi háttérrel, tudományos tekintéllyel, aki a magyar borok jó hírének visszaszerzésében segít.

1888-ban, erős gyakorlati érzékét felismerve, az Egyetemi Tanács az újonnan létesített gazdasági előadói tisztséggel bízta meg, amelyet olyan jól lát el, hogy az első év elteltével erre még ötször megválasztják.

Wartha Vince egyetemi tanár nemcsak mint tanszékalapító, dékán, könyvtárvezető, egyetemi tanár írta be nevét a Műegyetem történetébe, hanem mint két ízben megválasztott rektor is. Első rektorságának ideje az 1896/97--1897/98 tanévekre esik és nevéhez fűződik a Műegyetem első korszerű reformjának (1898) elkészítése. Zsenialitását dicséri a Műegyetem fejlesztése is. Abban ugyanis, hogy egyetemünk városrésznek beillő impozáns épületei ma helyükön állhatnak, jelentős szerepe volt Wartha Vincének, aki mint rektor Czigler Győző műegyetemi tanárral választotta ki e területet, amelyen Műegyetemünk felépült. Először a telek északi sarkán, a Gellért téren lévő kémiai intézet építését kezdték el 1903 tavaszán, és az épület Czigler Győző terve alapján 1904 szeptemberében elkészült. A kémiai épület után az elektrotechnikai és fizikai intézet építésére került sor, amelyet 1906-ban adtak át rendeltetésének.

Wartha második rektorsága idején az 1907/08--1909/10 tanévekben szintén igen tevékeny. Ez idő alatt elkészül a légymányosi telken az új Műegyetem és a kezdődő tanévet 1909-ben mint rektor már az új épületben nyitja meg. A mérnöki jelleget erősíti, hogy 1907-től a vegyész szakosztály és a kiállított okleveleinek elnevezése vegyészmérnöki.

Az új épületekhez Wartha a műegyetem önkormányzatának külső jeleit is megszerezte. Felterjesztésére az egyetem megkapta a kormányzati jelvényt. Ő az első rektor, aki viseli a drágakövekkel és gyöngyökkel díszített rektori aranyláncot a rávésett jelmonddal: „Előre a műszaki tudományok útján”. Nevéhez fűződik több más intézkedés is. Kezdeményezésére a kormányzat 1909-ben a Műegyetemet felruházta a „Sub auspiciis Regis” doktorrá avatás jogával.

Wartha professzor jelentős szakirodalmi munkásságot folytatott, mind tudományos, mind pedagógiai téren, amelyre Szabadváry professzor előadásában kitért, és amelynek bibliográfiája megtalálható Móra László Wartha Vincéről és a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszéke 100 éves történetéről írt könyveiben.

Milyen tanulságokat vonhatunk le ebből a rendkívül gazdag professzori életpályából?

Első tanulság lehet, hogy a hallgató a tanulmányok során minél szélesebb körben tájékozódjon hazai és külföldi egyetemeken, színvonalas külföldi egyetemeken továbbtanuljon és kutatómunkát is végezzen. Ez válhat olyan alappá, amelyen kiváló munkát lehet végezni később a tudomány és felsőoktatás terén.

A következő lehet, hogy a mérnök ne csak természettudományos felismerésekre, ilyen kutatási eredményekre törekedjen, hanem kutatási célkitűzését igyekezzon a gyakorlattal összekapcsolni és a kutatási cél kiválasztásával a várható eredmények hasznosíthatóságára is gondoljon.

A professzor fáradhatatlan legyen a tananyag fejlesztésében. Tudjon selektálni a régi tananyagrészek között egyesek elhagyásában, az új ismeretek beépítésében.

Az oktatáshoz megfelelő tudományos kutatómunkát folytasson és tudjon olyan témákat választani, amelyekhez támogatást tud biztosítani.

A professzor legyen lehetőleg ne csak egy tanszék, hanem, ha lehetősége van, egy kar, egy egyetem harcosa a közért, a fejlődésért, küzdjön az egyetemi infrastruktúra fejlesztéséért.

Wartha Vince professzortól ki-ki még mást is tanulhat, vagy másként fogalmazhatja meg a tanulságokat, de úgy vélem, abban mindnyáján egyetértünk, hogy ez az életút például szolgálhat számunkra még akkor is, ha más időkben élünk más lehetőségekkel.

KÖNYVISMERTETÉS

Klaus WEISSERMEL, Hans-Jürgen ARPE: Ipari szerves kémia

Fordította: Zsádon Béla. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1994

K. Weissermel és H.-J. Arpe 1976-ban megjelent, Industrielle Organische Chemie c. könyve páratlanul sikeres pálya befutása után immár a nyolcadik (!) idegen nyelven, magyarul is az érdeklődők rendelkezésére áll. A magyar fordítás az 1993. évi, a legújabb fejlődési irányzatok, eredmények tárgyalásával jelentős mértékben kibővített, átdolgozott második angol nyelvű kiadás alapján készült. Ez két okból is figyelemre méltó: egyrészt azért, mert bizonyítja, hogy — hála a fordító és a kiadó erőfeszítéseinek — a könyvek átfutási ideje hazánkban sem szükségképpen több év; másrészt pedig azért, mert mindennek eredményeképpen a magyar változat a rendkívül gyorsan fejlődő ipari szerves kémiának mai állapotát mutatja be.

Mi a titka a könyv rendkívüli sikerének? Egyfelől az, hogy a két szerző a Hoechst A.G. vegyipari óriás vezető munkatársa, és így módjuk volt arra, hogy a cégnek a könyvben tárgyalt szakterületre vonatkozó gazdag adatbázisához hozzáférjenek. Másfelől a szerzők jelentős ipari kutatói és egyetemi oktatói tapasztalata (mindkettő egyetemi tanár is), szinte páratlan didaktikai érzéke és, ami még ennél is fontosabb, a mű felépítésének és az egyes fejezetek tárgyalásának kitűnően megválasztott koncepciója.

Tárgyát könyvünk 15 fejezetben dolgozza fel. A fejezetek címének felsorolásából — 1. Az energia- és nyersanyagellátás kilátásai; 2. Ipari szintézisek C_1 -alapanyagai; 3. Olefinek; 4. Acetilén; 5. 1,3-Diolefinek; 5. Szintézisek szén-monoxiddal; 7. Az etilén oxidációs termékei; 8. Alkohokok; 9. Halogén- és oxigéntartalmú vinilszármazékok; 10. Poliamidkomponensek; 11. Propénből előállított termékek; 12. Aromás alapanyagok és előállításuk; 13. Benzolszármazékok; 14. A xilol és a naftalin oxidációs termékei; 15. Függelék — kitűnik, hogy a mű a szerves nehézszevegypár, a petrol- és szénkémiák ipar egészét tárgyalja, már ami az alapanyagok és intermedierek előállítását illeti. A szerves nagyipar egy jelentős ágának, a műanyag- és műszálpárnak tárgyalását azonban a szerzők — azon túlmenően, hogy utalnak az egyes intermedierek műanyag- és műszálpári felhasználására — nem tekintik feladatuknak. Ezzel egyet is lehet érteni, minthogy ezen iparágak sajátosságai jelentős mértékben különböznek a könyvben tárgyaltak sajátosságaitól.

Jellemző emellett, hogy a szerzők nemcsak a szorosan vett szerves kémiai és vegyipari vonatkozások tárgyalását tekintik feladatuknak, hanem — és ezzel messzemenően egyet kell érteni — az ezzel kapcsolatos gazdasági vonatkozású kérdések (nyersanyagok hozzáférhetősége, a rendelkezésünkre álló nyersanyag-, pl. kőolajkészletek, energiaellátás, a fontosabb termékek termelésére vonatkozó adatok, gazdaságossági kérdések stb.) ismertetését is. Az egyes termékek tárgyalása során a szerzők a legtöbb esetben foglalkoznak az adott termék jelentőségével, előállítási lehetőségeivel, ezen belül kiemelten a jelenleg használatos ipari eljárásokkal, a termék felhasználási területeivel, számos esetben az előállítás és a továbbalakítás elméleti alapjaival (termodinamikai vonatkozások, reakciómechanizmusok) és a jelentősebb termékek esetében jövőbeli helyzetükre vonatkozó prognózisokat is ismertetnek.

Az Industrielle Organische Chemie és így magyar fordítása, az Ipari szerves kémia is, mondhatni, tulajdonképpen három könyvből áll. A részletes tárgyalással párhuzamosan, a szokásosnál szélesebb margón a szerzők apróbb betűs szedéssel kiemeltetik mondanivalójuk leglényegesebb részét és összefoglalását, az utolsó, 15. fejezetben pedig kihajtható lapokon az egyes termékek, termékcsaládok előállítására vonatkozó folyamatábrákat közölnek. Ezzel lehetővé teszi, hogy az egyes (al)fejezetek anyagába minden olvasó oly mértékben mélyedjen el, amennyire

az adott pillanatban szükségesnek látja, de ezen túlmenően nagymértékben meg is könnyítik az összefüggések felismerését és az ismeretanyag elsajátítását.

Zsádon Béla professzor fordítása nemcsak világos és szabatos, hanem emellett példaértékűen tiszta, szép magyar nyelven készült.

Elírást, téves megfogalmazást, sajtóhibát csak keveset találtam. Közülük hármat említek meg. Az egyik elírás — ha úgy tetszik, ellentmondás — a 72. oldal közepén található, ahol a nagyobb méretű betűs szöveg szerint egy bizonyos eljárásban terc-butil-hipoklorit a HOCl-átvivő, a margón, a kisbetűs szöveg szerint azonban terc-butanol.

Másrészt a 147. oldalon kezdődő új alfejezet 3. és 4. bekezdésében, valamint a párhuzamos kisbetűs szövegben a margón különböző variációkban többször is olvasható, hogy az etilén-oxid nukleofilekkel etoxilezett termékeket képez. (Számomra különösen zavaró az a margón szereplő megfogalmazás, hogy "... az etoxilezés ... a hidroxietil ..., illetve a poli-(etilén-oxid)-csoport ... bevezetése". Valójában ugyanis etoxilezés a C_2H_5O csoport bevitelét jelenti, az etilén-oxid pedig a $HOCH_2CH_2$ csoport bevitelére, vagyis hidroxietilezésre, hidroxietilezett termékek képzésére alkalmazható.

Végül furcsára sikeredett a 161. oldal kisbetűs részének utolsó három sora: "az acetaldehid jelenlegi helyzete: a kiindulási anyagoknak már csak egyes országokban van jelentősége". Nem az acetaldehidgyártás jelenlegi helyzetéről és a régebben használt kiindulási anyagokról van szó?

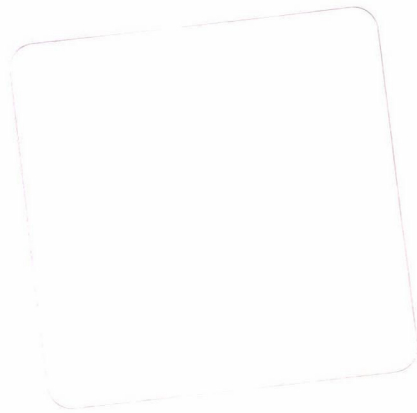
Bár az olvasó mindhárom esetben hamar rájöhethet arra, mi lett volna a helyes megfogalmazás, tartós félreértés tehát aligha keletkezhet, ennek ellenére jó lett volna e tévedéseket, nem precíz megfogalmazásokat elkerülni.

A nyomda gondos munkáját dicséri a könyv szép technikai kivitele, a szöveg jó olvashatósága, az ábrák áttekinthetősége.

Úgy gondolom, az Ipari szerves kémia megjelentetésével jelentős hiányt sikerül megszüntetni a magyar nyelvű kémiai szakirodalomban. Meggyőződésem, hogy e könyv iránt nagy lesz az érdeklődés, és hogy a könyvet egyetemi hallgatók, középiskolai kémiatanárok, vegyipari szakemberek, egyetemi oktatók és kutatók egyaránt nagy haszonnal fogják forgatni.

Lempert Károly

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató
Budapest, 1994. — Nyomdai táskaszám: 23535
Felelős szerkesztő: Csákvári Béla
Műszaki szerkesztő: Sándor István
Megjelent: 6,65 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0022-9814



MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

CONTENTS

Lectures

<i>Thomas, J. D. R.:</i> Some interactions relating to chemical sensors	99
<i>Maria Filomena G. F. C. Camões:</i> pH-definition and assumptions	107
<i>Szókán, Gy., Janáky, T., Krizsán, K.:</i> Prediction of retention times in the high performance liquid chromatography of peptides	121
<i>Szókán, Gy., Tyihák, E., Szende, B., Almás, M., Krizsán, K.:</i> Chemical and biological investigations of natural and synthetic isopeptides	139
<i>Session commemorating Vince Wartha</i>	
<i>Szabadváry, F.:</i> Vince Wartha, the scientist	159
<i>Szebényi, I.:</i> Vince Wartha, the professor	165
<i>Book review</i>	171

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

<i>J. D. R. Thomas: Kémiai szenzorok néhány kölcsönhatásáról</i>	99
<i>Maria Filomena G. F. C. Camões: pH — definíció és feltevések</i>	107

<i>Szókán Gy., Janáky T., Krizsán K.: Retenciósido-tervezés peptidek nagy haté-</i> <i>konyságú folyadék-kromatográfiájában</i>	121
<i>Szókán Gy., Tyihák E., Szende B., Almás M., Krizsán K.: Természetes és</i> <i>szintetikus izopeptidek kémiai és biológiai vizsgálata</i>	139

Wartha Vince Emlékezés

<i>Szabadváry F.: Wartha Vince, a tudós</i>	159
<i>Szebényi I.: Wartha Vince, a professzor</i>	165

<i>Könyvismertetés</i>	171
----------------------------------	-----